

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

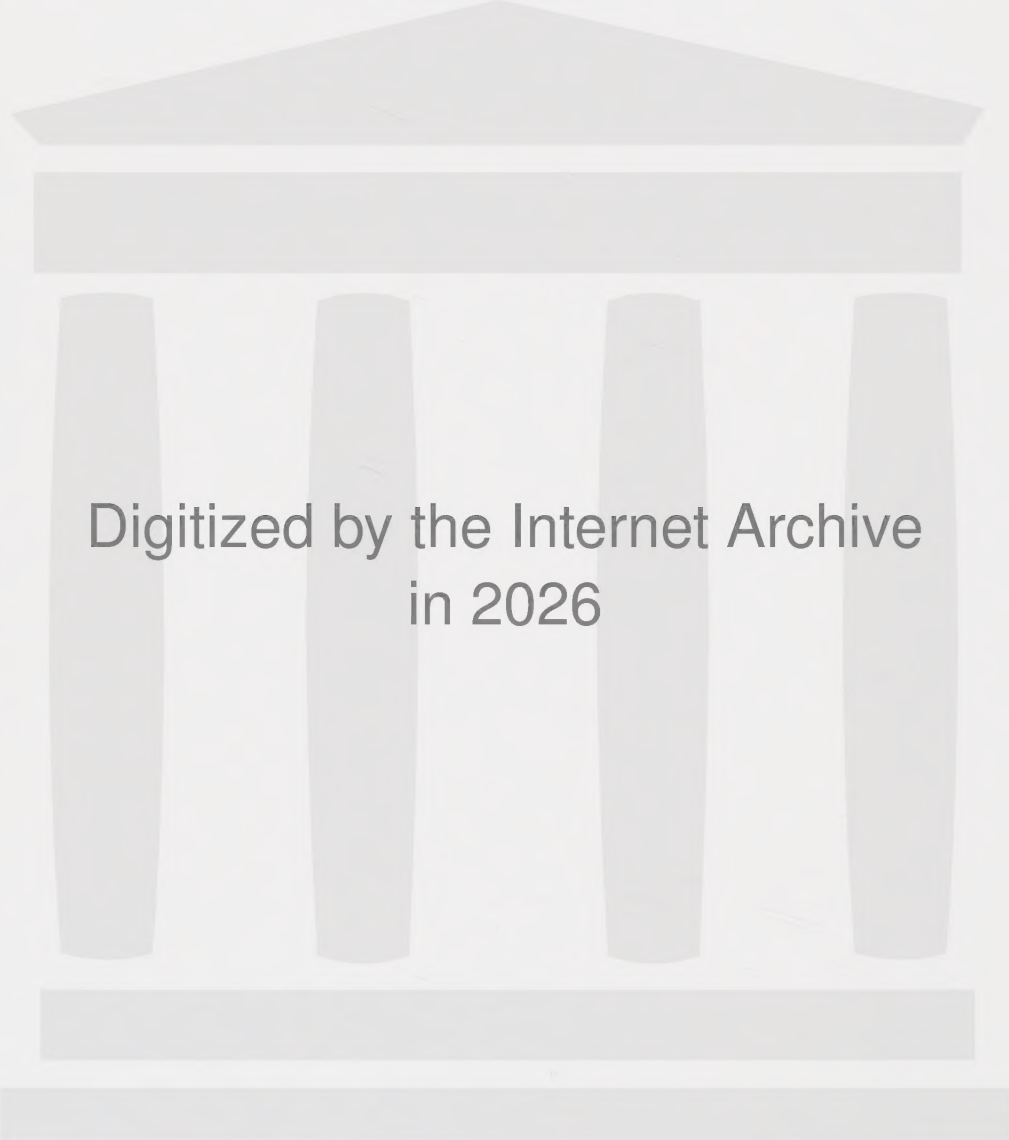
par

Henri DELALU

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE
DE L'HYDRAZINE ET DES HYDRAZINES
SUBSTITUÉES ASYMÉTRIQUES

Soutenue le 27 juin 1977 devant la Commission d'Examen

MM. : M.L. BERNARD
J. BOILEAU
R. COHEN-ADAD
R. DUFFET
J.E. GERMAIN
X. GRANDIN de l'ÉPREVIER
P. HAGENMULLER
M. LEMAITRE
M. MIGNOT
A. PACAULT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554215_0018

THESE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

par

Henri DELALU

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SYNTHÈSE
DE L'HYDRAZINE ET DES HYDRAZINES
SUBSTITUÉES ASYMÉTRIQUES

Soutenue le 27 juin 1977 devant la Commission d'Examen

MM. : M.L. BERNARD
J. BOILEAU
R. COHEN-ADAD
R. DUFFET
J.E. GERMAIN
X. GRANDIN de l'ÉPREVIER
P. HAGENMULLER
M. LEMAITRE
M. MIGNOT
A. PACAULT



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président honoraire : M. le Pr J. BOIDIN

Président : M. le Pr D. GERMAIN

Premier Vice-Président : M. le Pr E. ELBAZ

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. J. RAMBAUD, Administrateur Civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. B. SALLES, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr L. ODDOUX

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'EPS

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr H. BUCHWALTER

U.E.R. de Physique : M. le Pr R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr M. GUSAKOW

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr J. MATHIEU

OBSERVATOIRE DE LYON : M. MIANES

I.U.T. 1 : M. le Pr B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A la mémoire de ma mère

A mon père

En signe de reconnaissance et d'affection

A ma soeur et à mon frère

A tous ceux qui me sont chers

A Monsieur le Professeur Cohen-Adad

En hommage de profond respect

et de vive gratitude

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Physico-Chimie minérale II, associé au C.N.R.S. n° 116, de l'Université Claude-Bernard Lyon I, sous la direction de Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD. Il m'est très agréable de lui exprimer toute ma reconnaissance pour les encouragements, les suggestions innombrables et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, m'a fait l'honneur de juger ce mémoire. Qu'il trouve, ici, l'expression de ma très profonde gratitude.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur A. PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, Directeur du Centre de Recherches P. Pascal à Bordeaux, d'avoir bien voulu juger ce travail. Qu'il soit assuré de mes remerciements les plus respectueux.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université Bordeaux I, en acceptant de participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur M.L. BERNARD, Directeur du Groupe de Recherches de Chimie-Physique de la Combustion à Poitiers, d'avoir bien voulu s'accocier à ce jury.

Que Messieurs les Colonels DUFFET et GRANDIN de L'EPREVIER, de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, soient vivement remerciés pour l'intérêt constant qu'ils ont manifesté à l'égard de mes travaux et pour avoir permis, par l'attribution d'une subvention, de mener à bien ce travail.

Il m'est agréable d'exprimer à Monsieur l'Ingénieur Général BOILEAU, Directeur Scientifique de la Société Nationale des Poudres et Explosifs, toute ma gratitude d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur MIGNOT, Directeur des installations au sol au Centre National d'Etudes Spatiales, pour l'honneur qu'il m'a fait en s'intéressant aux résultats de mes recherches et en participant au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur LEMAITRE, Responsable du département Chimie et Matériaux de la Société Européenne de Propulsion, pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire au cours d'un stage de chromatographie et pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Je ne saurais oublier Monsieur J. SAID, Maître-Assistant, et Monsieur A. MARCHAND, Ingénieur au C.N.R.S., pour les conseils précieux et désintéressés qu'ils m'ont toujours apportés. Je tiens également à exprimer à tous les membres du laboratoire et, en particulier, à mes camarades de travail, H. SAUTEREAU, H. LEMAR et Mademoiselle O. KLEIN, mon amicale sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer et l'aide qu'ils m'ont apportée.

I N T R O D U C T I O N

Le présent travail, effectué dans le cadre d'une Convention avec la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, est une contribution à une étude des réactions intervenant dans la synthèse de l'hydrazine et des hydrazines substituées asymétriques par action de chloramines sur l'ammoniac ou des amines.

Quel que soit le mode de préparation envisagé, il y a toujours compétition entre réactions de formation et de dégradation. Il en résulte des rendements médiocres et des concentrations faibles dans le milieu réactionnel.

La recherche des conditions optimales de préparation repose donc sur l'étude des différentes réactions susceptibles d'intervenir au cours de la synthèse :

- . formation, dégradation, purification et concentration des solutions de monochloramine ;
- . cinétique de formation de l'hydrazine et de la diméthylhydrazine asymétrique ;
- . cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydrazine et de la diméthylhydrazine asymétrique par la monochloramine.

L'étude de ces réactions constitue l'objet essentiel de ce travail.

Un modèle cinétique a été également défini à partir des données expérimentales et les résultats ont été appliqués à l'étude pratique des conditions d'élaboration.

La première partie de ce mémoire est une analyse des problèmes posés par la synthèse des hydrazines et une mise au point des procédés actuels de préparation.

Les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre traite de la préparation et de la stabilité de la monochloramine.

L'étude cinétique des réactions de formation et de dégradation de l'hydrazine est développée dans le quatrième chapitre.

Le cinquième chapitre est une étude similaire avec la diméthylhydrazine asymétrique.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude du procédé Raschig et à la mise au point d'une méthode originale de synthèse en milieu biphasé.

C H A P I T R E I

GENERALITES

Isolée à l'état pur pour la première fois par LOBRY de BRUYN (1) en 1894, l'hydrazine est restée pendant longtemps un réactif de laboratoire. Son emploi comme propergol suscita un nouvel intérêt et de nombreuses applications apparurent (combustible de pile (2), générateur de gaz, produit anti-corrosion, explosif de sécurité etc...). Bien que toujours utilisée dans le secteur spatial, l'hydrazine a été progressivement remplacée en tant que propergol par ses dérivés et notamment par la diméthylhydrazine asymétrique (3), souvent désignée sous le sigle U.D.M.H. (Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine). En particulier, c'est ce composé qui, associé au peroxyde d'azote, doit alimenter les deux premiers étages de la fusée européenne "Ariane". En outre, ce composé trouve des applications dans le domaine pharmaceutique et un autre marché potentiel important serait également la fabrication de retardateurs de croissance pour les plantes (4). Différents brevets ont également été pris concernant d'autres utilisations (5 à 8) mais, jusqu'à présent, aucun d'eux ne semble avoir fait l'objet d'un développement industriel.

Les problèmes posés par la fabrication de l'hydrazine ont fait l'objet d'études très nombreuses et le nombre des publications parues sur ce sujet est considérable. Pratiquement, toutes les voies d'accès à la synthèse ont été explorées ; elles sont décrites, pour la plupart, dans des mises au point publiées successivement en 1951 (9), 1968 (10) et 1974 (11). Cependant, aucun procédé entièrement nouveau n'a pu, pour l'instant, remplacer la méthode de préparation de l'hydrazine, mise au point par Raschig (12) en 1907. En effet, de nombreuses méthodes conduisent, dans les conditions du laboratoire, à des rendements réactionnels élevés par rapport aux réactifs. Mais, d'une part, le rendement n'est pas, comme nous le verrons plus loin, le facteur déterminant dans le problème de la synthèse et, d'autre part, beaucoup de ces méthodes ne sont pas transposables à l'échelle industrielle.

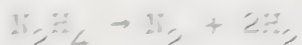
La molécule d'hydrazine (ou d'hydrazine substituée, est caractérisée par un pont azote-azote et par un degré d'oxydation égal à - 2. Or, dans la nature ou dans les produits usuels, l'azote se trouve à des degrés d'oxydation différents compris entre + 5 dans les nitrates et - 3 dans l'ammoniac et les amines. Dans ces conditions, les voies possibles pour la synthèse sont la réduction d'un composé plus oxydé ou, inversement, l'oxydation de l'ammoniac ; mais, dans les deux cas, il faut engendrer un pont azote-azote.

Quel que soit le mode de préparation envisagé, l'hydrazine (ou l'hydrazine substituée) apparaît toujours comme un terme intermédiaire dans une chaîne réactionnelle et, à mesure qu'elle se forme, elle se dégrade suivant plusieurs processus différents.

Pour préciser les possibilités de formation et de dégradation de l'hydrazine, nous avons calculé les enthalpies libres des réactions de décomposition à partir des données numériques de la littérature (13,14,15). Les résultats, évalués sous la pression atmosphérique, sont présentés dans la figure 1.

Quatre processus de dégradation sont envisagés :

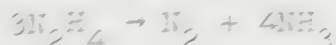
- dissociation (courbe 1)



- réduction par l'hydrogène (courbe 2)



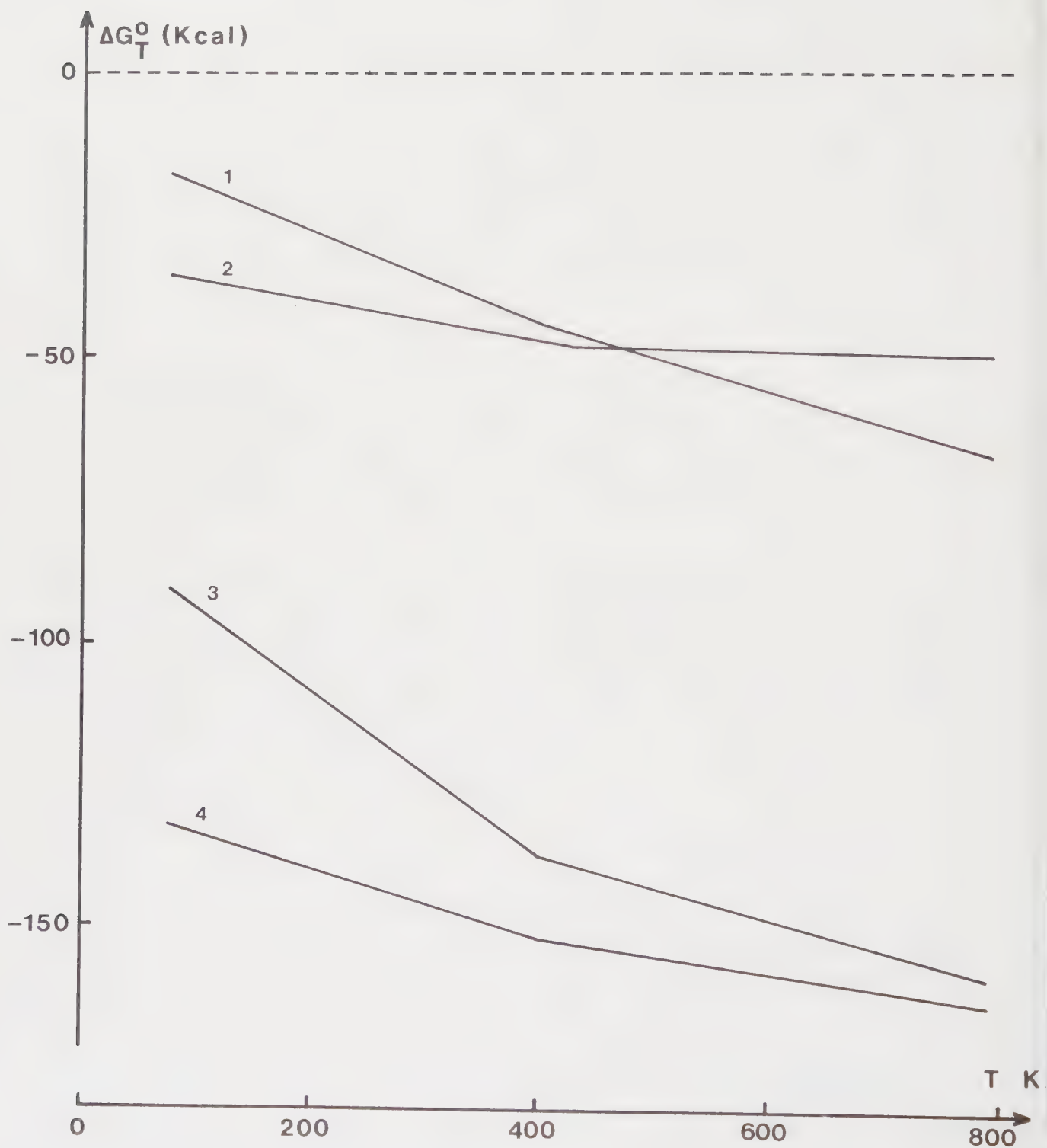
- dismutation avec formation simultanée d'azote et d'ammoniac (courbe 3)



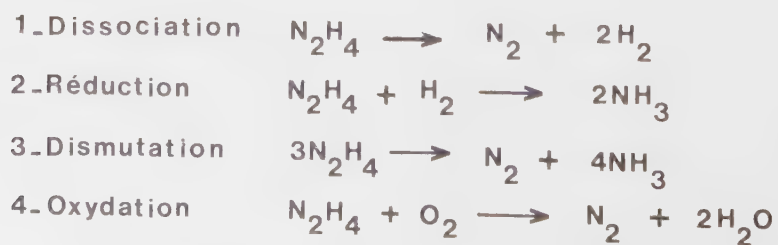
- oxydation par l'oxygène avec formation d'azote (courbe 4)



Les courbes sont composées de deux branches sensiblement rectilignes qui correspondent à N_2H_4 liquide ou vapeur.



DEGRADATION DE L'HYDRAZINE

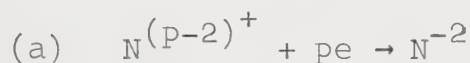


Dans tous les cas, le ΔG_T^0 calculé est négatif et les réactions de dégradation sont thermodynamiquement possibles à toutes températures ; l'expérience montre qu'elles se produisent effectivement au cours de la synthèse. Il en résulte que la concentration en hydrazine et le rendement réactionnel sont limités quel que soit le mode de préparation envisagé.

Les principaux procédés de préparation font appel à la réduction de composés de l'azote, à l'oxydation d'ammoniac ou d'amines et, dans le cas plus particulier des hydrazines substituées, au remplacement par des radicaux alkyl ou aryl des hydrogènes de la molécule d'hydrazine.

I - METHODES DE REDUCTION

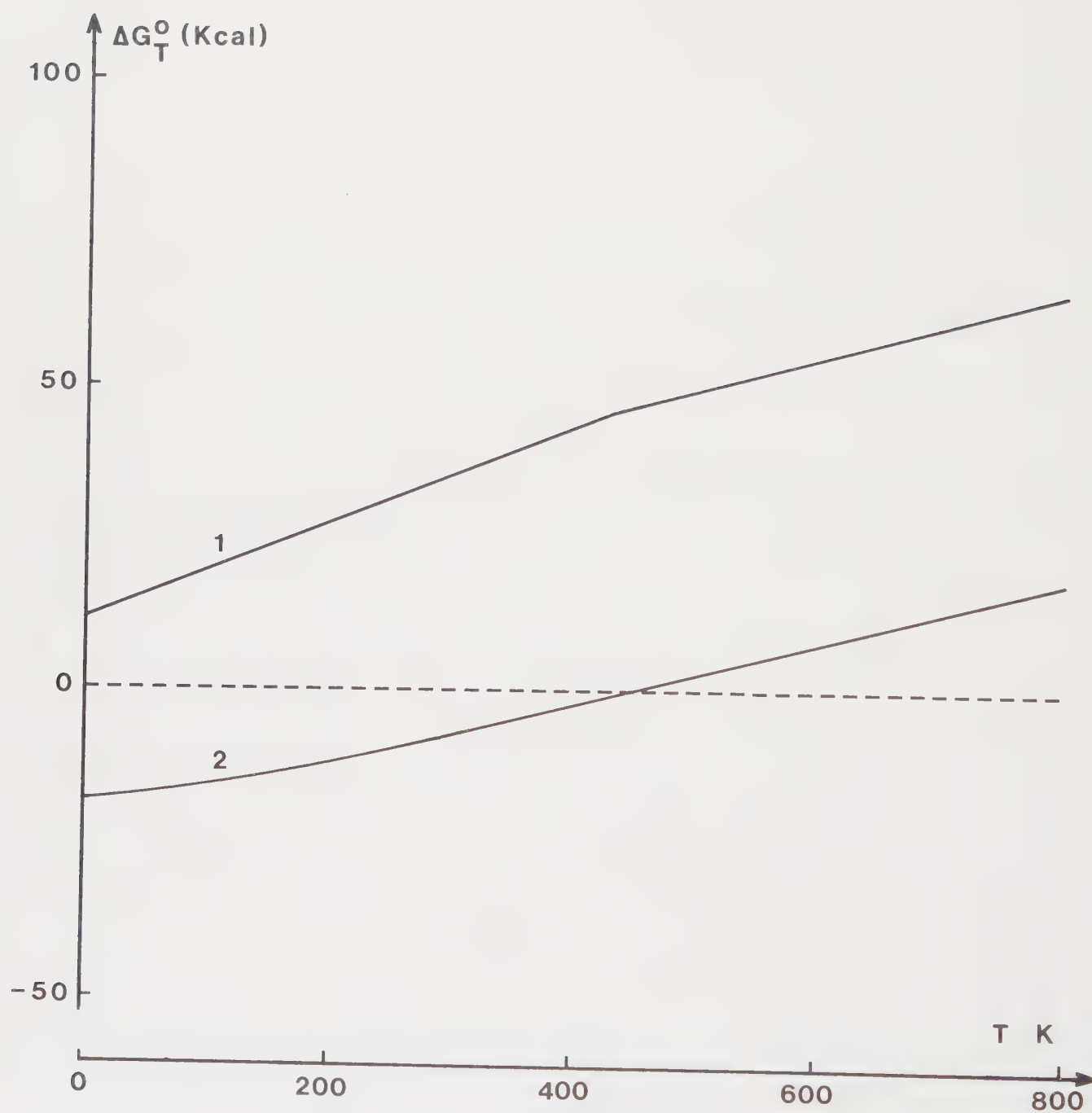
Les méthodes de réduction sont basées sur les schémas suivants :



I.1. Réduction du type (b)

La synthèse directe : $N_2 + 2H_2 \rightarrow N_2H_4$ correspond à l'équation (b). L'enthalpie libre ΔG_T^0 de cette réaction calculée à la pression atmosphérique est présentée dans la figure 2, en même temps que l'enthalpie libre de formation de l'ammoniac ; pour l'hydrazine, cette grandeur est toujours positive, ce qui traduit une impossibilité thermodynamique et signifie qu'à l'équilibre la teneur en hydrazine d'un mélange sera toujours excessivement faible.

Par contre, pour l'ammoniac, l'enthalpie de formation est inférieure à celle de l'hydrazine et négative si la température est suffisamment basse. L'hydrazine, s'il s'en forme, aura donc tendance, suivant la température, à se transformer en ammoniac ou à se décomposer en azote et hydrogène.



- Figure 2 -

Cela peut être concrétisé par les constantes d'équilibre des réactions de formation :

A 1000 K,

$$\begin{array}{ll} \text{pour l'hydrazine} & K_p = 1,94 \cdot 10^{-17} \\ \text{pour NH}_3 & K_p = 5,84 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

Des essais de synthèse directe ont cependant été effectués par différents chercheurs, mais, dans tous les cas, les mécanismes font intervenir des réactions radicalaires nécessitant une énergie d'activation considérable apportée, par exemple, par la décharge électrique ou par un bombardement électronique (16,17,18). Dans tous les cas, la probabilité d'obtenir de l'hydrazine, discutée par GEDYE et RIDEAL (19) est très petite.

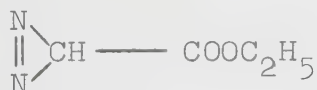
I.2. Réduction du type (a)

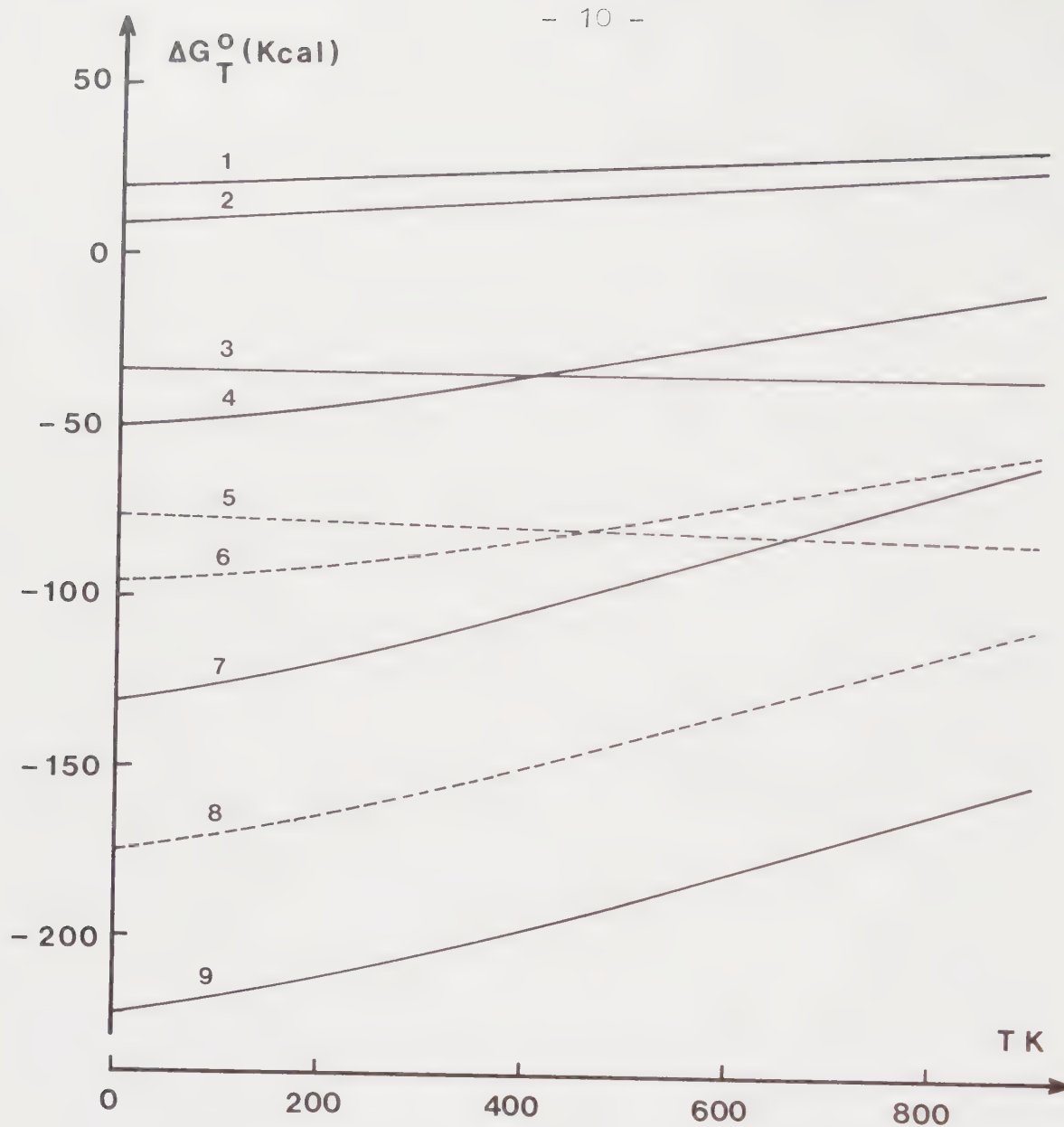
La réduction des dérivés oxygénés de l'azote correspond au schéma (a). Ces corps semblent peu adaptés à une réduction directe, sauf peut-être, l'oxyde azoteux N_2O (20) qui comporte déjà dans sa molécule un pont d'azote.

Cependant, pour préciser l'aspect thermodynamique du problème, nous avons calculé les enthalpies libres de réduction des oxydes d'azote par l'hydrogène ou par NH_3 (figure 3). Elles montrent que, dans la plupart des cas, cette réduction est possible mais, là encore, la formation d'ammoniac correspond à un bilan énergétique beaucoup plus favorable.

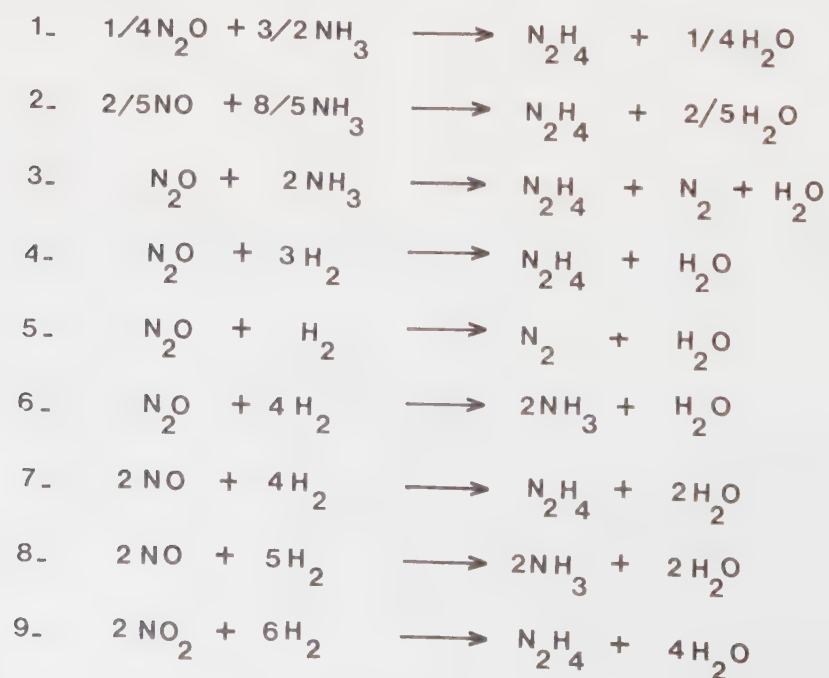
En fait, les acides oxygénés ou les oxydes de l'azote sont, le plus souvent, utilisés dans une première étape pour préparer des corps présentant un pont azote-azote et les opérations fondamentales sont la nitration ou la nitrosation.

Les produits comportant un pont azote et cités dans la littérature comme points de départ de la synthèse sont très nombreux. Certains ont un intérêt essentiellement historique ; c'est le cas, par exemple, du diazoacétate d'éthyle :





REDUCTION DES OXYDES D'AZOTE



- Figure 3 -

qui a permis à CURTIUS et à JAY (21) d'isoler l'hydrazine.

Le Tableau I présente les principaux corps susceptibles d'engendrer de l'hydrazine (22 à 37).

Pour réduire ces corps, de nombreuses solutions ont été proposées et, pratiquement, tous les réducteurs usuels ont été employés. Le Tableau II donne une liste des principaux couples réducteurs utilisés.

TABLEAU II
PRINCIPAUX SYSTEMES REDUCTEURS

	R E D U C T E U R	OXYDANT
a	Hydrogène (Ni, Co, Fe)	[1] [3]
b	NH ₃	[1]
c	Zinc + Acide	[2] [3] [6]
d	Réduction électrochimique	[3]
e	Amalgame de sodium	[4] [6]
f	Zinc + Base	[6] [7]
g	Métal (Fe, Al, Mg...) + Acide	[6]
h	SnCl ₂ + HCl	[5]

Parmi les composés les plus importants, il faut mentionner la nitrourée, la nitroguanidine et les nitrosamines.

Dans le cas des dérivés de l'hydrazine, la diméthyl-nitrosamine préparée par nitrosation de la diméthylamine (38 à 40) donne, par réduction, la diméthylhydrazine asymétrique (41 à 44). Les réactions peuvent être schématisées :

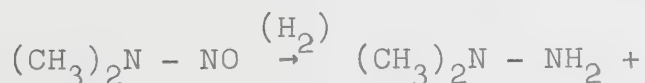
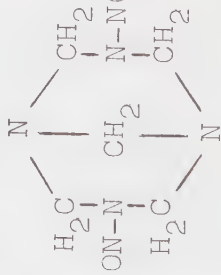
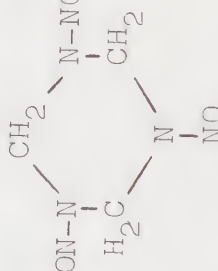


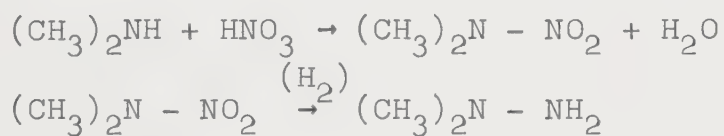
TABLEAU I

PRINCIPAUX COMPOSES PRESENTANT UN PONT AZOTE ET SUSCEPTIBLES
D'ENGENDRER DE L'HYDRAZINE

OXY.	C O M P O S E S			DEG. OXYD.	REDUCTEUR	REF.
[1]	N ₂ O	oxyde	azoteux	+1	a b	(20)
[2]	HO - N = N - OH	acide	hypoazoteux		c	(22)
[3]	H ₂ N - NO ₂ H ₂ N - CO - NH - NO ₂ H ₂ N - C(NH) - NH - NO ₂	nitramine et ses dérivés nitroulée nitroguanidine			c a d	(23) (24 à 27)
[4]	NO - N(OH) - SO ₃ H	acide nitrosulfohydroxylamine sulfonique			e	(28 à 33)
[5]	(CH ₃ - CO - C(CH ₃) ₂ -NO) ₂	di-nitrosocétones			h	(34)
[6]	H ₂ N - NO	nitrosamine et ses dérivés		0	c e f g	(21) (35 - 36) (37)
		dinitrosopentaméthylène-tetramine				
		trinitrosotriméthylène triamine				
[7]	- N = N -	diimine (dérivés de la...)		-1	f	(21)
		diazoacétate d'éthyle				

Ce procédé, exploité jusqu'à ces dernières années aux U.S.A. à Baltimore par F.M.C., a été abandonné par cette Société en raison des propriétés fortement cancérigènes (45) de la diméthyl-nitrosamine. Il a été de nouveau repris aux U.S.A. récemment par la Société Teledyne Mc Cormick Selph à Hollister (Californie) mais les installations de traitement des effluents, afin d'éliminer toute trace de diméthylnitrosamine, ainsi que la protection contre d'éventuelles fuites de ce composé ont considérablement augmenté le coût du produit.

On peut également obtenir la diméthylhydrazine asymétrique par réduction de la diméthylnitramine : étudié aux U.S.A. par le Naval Ordnance Test Station (46), ce procédé, actuellement en cours de développement par la Société suisse des Explosifs à Brigue, peut être schématisé par les deux réactions suivantes :



Le rendement est de 50 % par rapport à la diméthylamine et la concentration en poids d'U.D.M.H. est de l'ordre de 2 %.

I.3. Réduction du type (c)

La réduction de la monochloramine NH_2Cl correspond au schéma (c). Elle constitue l'étape utile de la synthèse de Raschig et sera décrite plus loin.

II - METHODES D'OXYDATION

Les méthodes d'oxydation de l'ammoniac, des amines ou d'amides (formamide, acétamide, urée, guanidine...) correspondent au schéma suivant :



et l'oxydation a été envisagée en faisant appel à des corps très divers : l'oxygène (47 à 53), l'ozone (54), le fluor (55,56), le chlore (44), l'hypochlorite de sodium, le bioxyde d'azote (57), le peroxyde d'hydrogène ou des corps qui en dérivent (58 à 60), enfin, l'oxydation électrochimique (61).

La figure 4 montre que dans la plupart des cas l'oxydation de l'ammoniac correspond à une affinité positive et peut conduire à l'hydrazine si la température est assez basse.

Ici encore, l'oxydation de l'ammoniac à l'état d'azote, d'oxydes d'azote ou de dérivés oxydés complexés de l'hydrazine correspond aux bilans énergétiques les plus favorables et on ne pourra empêcher une partie de l'hydrazine formée de se décomposer.

La décomposition de l'ammoniac suivant la réaction :



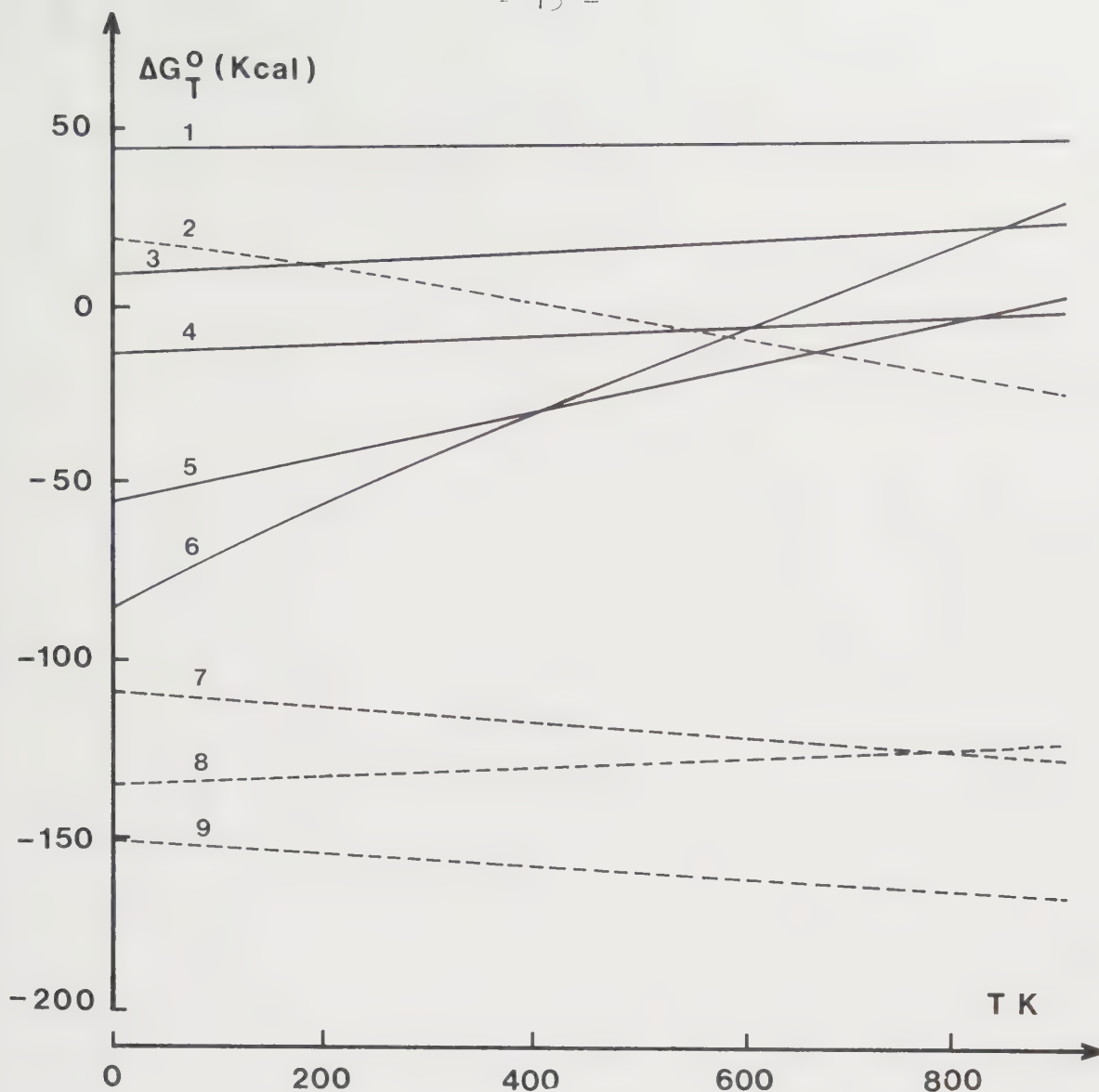
correspond au schéma précédent et s'apparente à une autooxydation. Elle est thermodynamiquement impossible. Une pyrolyse suivie d'une trempe rapide permet cependant d'obtenir de petites quantités d'hydrazine (62,63).

Il faut signaler que des procédés faisant intervenir la combustion d'hydrogène ou de méthane en présence d'ammoniac (64,65) ou l'énergie de fission (66,67) ont été brevetés aux U.S.A.

Dans le cas des dérivés de l'hydrazine, la diméthylhydrazine asymétrique peut être obtenue par oxydation de la diméthylurée par un hypochlorite. La réaction s'effectue en deux étapes :

- méthylation de l'urée (68 à 71) :

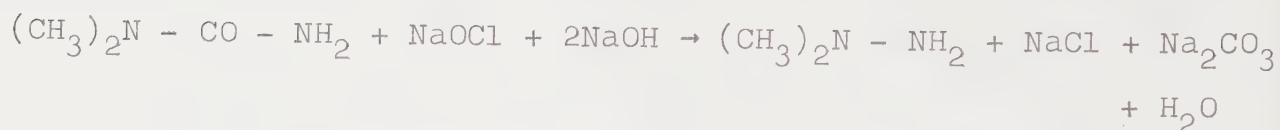




OXYDATION DE L'AMMONIAC



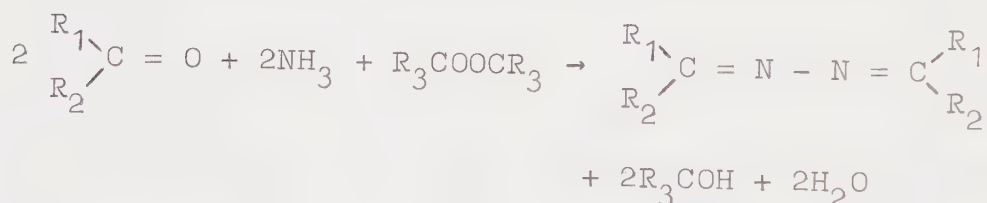
- oxydation de la diméthylurée par l'hypochlorite (72)



L'oxydation s'effectue à 0°C. Le rendement global par rapport à l'urée est de 80 % et la concentration en poids en diméthylhydrazine est de l'ordre de 2 à 3 %.

Les méthodes chimiques ou électrochimiques d'oxydation de l'ammoniac sont particulièrement importantes. Par exemple, dans une série de mémoires publiés en 1972 (58 à 60), MATHAIS, SHIRMANN, TELLIER et WEISS proposent d'effectuer l'oxydation de l'ammoniac par le peroxyde d'hydrogène ou des dérivés, acides percarboxyliques ou peroxydes d'acyles.

C'est ainsi qu'en faisant agir un aldéhyde ou une cétone sur un peroxyde d'acyle en présence d'ammoniac, on a :



La cétazine formée peut être séparée du mélange réactionnel par distillation. Une hydrolyse, conduite en milieu sulfurique, permet ensuite de précipiter le sulfate acide d'hydrazinium, peu soluble.

Les rendements réactionnels globaux sont, suivant les corps et les conditions opératoires, compris entre 50 et 80 % du rendement théorique.

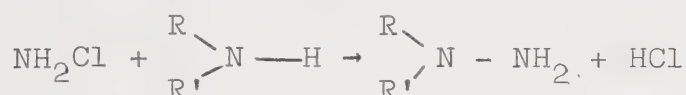
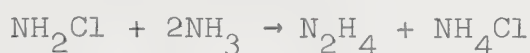
Dans la synthèse de Raschig, l'hydrazine (ou l'hydrazine substituée) est obtenue par action d'eau de javel sur une solution d'ammoniaque (ou d'amine)(73 à 76).

Le mécanisme réactionnel qui aboutit à la formation d'hydrazine est bien connu et correspond aux deux étapes suivantes :

- formation de monochloramine :



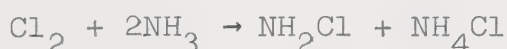
- oxydation de l'ammoniaque ou de l'amine :



Le rendement évalué par rapport à l'hypochlorite reste, en général, compris entre 40 et 70 % et la concentration de la solution brute est toujours très petite, de 2 à 4 % suivant la nature de l'hydrazine.

Plusieurs variantes de ce procédé ont été proposées :

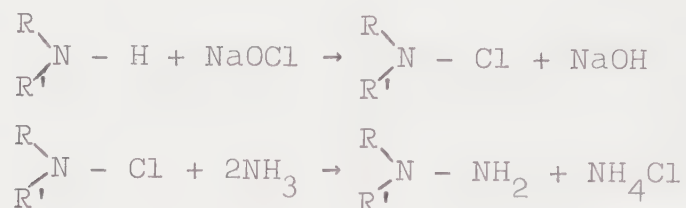
* La première consiste à effectuer la réaction (1) en phase gazeuse par action directe du chlore sur l'ammoniac (77,78)



Puis, le mélange gazeux ($\text{NH}_2\text{Cl} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$) est ensuite injecté dans une solution aqueuse d'amine, en présence de soude. Le rendement de la réaction est de 70 % par rapport au chlore et la concentration de la solution est de 5 à 6 %.

Ce procédé, actuellement en cours de développement aux U.S.A. par la Sté Martin Marietta, présente l'inconvénient de s'accompagner de la formation de chlorure d'ammonium sous forme de poudre fine difficile à séparer. En outre, la réaction exige un contrôle précis des concentrations locales en chlore et de la température, car la monochloramine, instable dans les conditions opératoires, risque de se dégrader en donnant notamment du chlorure d'azote NCl_3 explosif.

* Une deuxième variante consiste, dans le cas des hydrazines asymétriques, à passer par l'intermédiaire d'une chloramine substituée



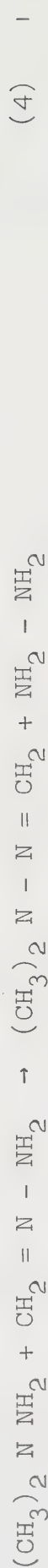
Ce procédé a été breveté aux U.S.A. et en France par la Société Grace (79,80). Dans le cas de la diméthylhydrazine asymétrique, la première réaction, c'est à dire l'oxydation de la diméthylamine par l'eau de javel, est pratiquement quantitative et instantanée. Elle s'effectue à 0°C avec des quantités de réactifs en proportions stoechiométriques et le milieu réactionnel se sépare en deux phases dont l'une (couche supérieure) est riche en diméthylchloramine. Par contre, la deuxième étape (oxydation de l'ammoniac par la diméthylchloramine est beaucoup plus difficile et, jusqu'à présent, tous les essais effectués dans notre laboratoire (en phase aqueuse) ainsi qu'à la S.E.P. à Vernon (dans l'ammoniac liquide)(81) ou à la S.N.P.E. (en présence d'un solvant organique) (82), n'ont pas conduit à la formation de diméthylhydrazine, sauf à l'état de trace.

Les travaux de MM. LEMAITRE et AVENTURIER, à la S.E.P., montrent qu'il y a effectivement formation de diméthylhydrazine mais celle-ci est aussitôt oxydée par la diméthylchloramine pour conduire, suivant un mécanisme complexe, à la formation de la formaldéhyde diméthylhydrazone, de la diméthylamine, du chlorure d'ammonium, de la formaldéhyde monométhylhydrazone et de l'azote. Ces divers produits ont été identifiés par couplage chromatographie-spectrométrie de masse et par spectrophotométrie Infra-Rouge. Les réactions proposées sont exposées dans le Tableau III.

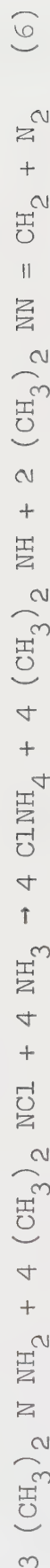
* Une troisième variante consiste à effectuer la réaction de la monochloramine sur la diméthylamine en milieu biphasé. Cette méthode originale sera développée dans ce mémoire au chapitre VI.

TABLEAU III

REACTIONS DE DEGRADATION DE L'UDMH PAR LA DMC



D'où la réaction globale :



III - METHODE DE SUBSTITUTION

* Certains dérivés de l'hydrazine et, en particulier, la diméthylhydrazine asymétrique, peuvent être préparés par méthylation de l'hydrazine en faisant agir un agent méthylant tel que le sulfate de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ou ses dérivés : $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$, $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$ sur l'hydrazine anhydre en présence de soude :



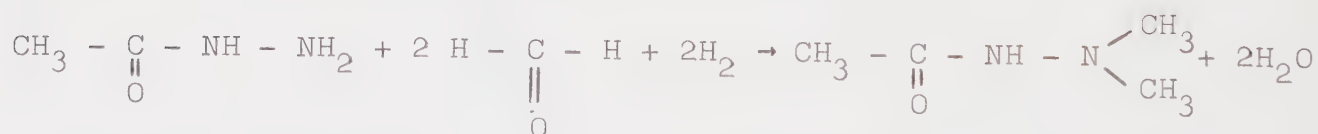
Le procédé a été breveté aux U.S.A. par F.M.C. en 1963 (83) mais n'a pas fait l'objet, jusqu'à présent, d'un développement industriel en raison, semble-t-il, du prix extrêmement élevé de l'hydrazine anhydre.

* Une autre méthode, dérivée de la précédente, consiste à effectuer la méthylation sur l'acétylhydrazine obtenue préalablement par action de l'acétate d'éthyle sur l'hydrate d'hydrazine. Ce procédé, actuellement en cours d'étude aux U.S.A. par la Société Ashland à Colombus (Ohio), s'effectue en trois étapes :

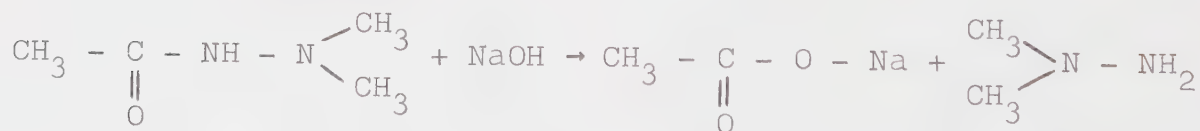
- formation de l'acétylhydrazine :



- méthylation de l'acétylhydrazine :



- Hydrolyse :



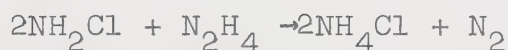
Ce procédé est également onéreux en raison du prix déjà élevé de l'hydrate d'hydrazine.

En ce qui concerne le procédé Raschig qui fait l'objet essentiel de ce travail, la faible teneur en hydrazine de la solution a pour cause principale la grande dilution des réactifs de départ.

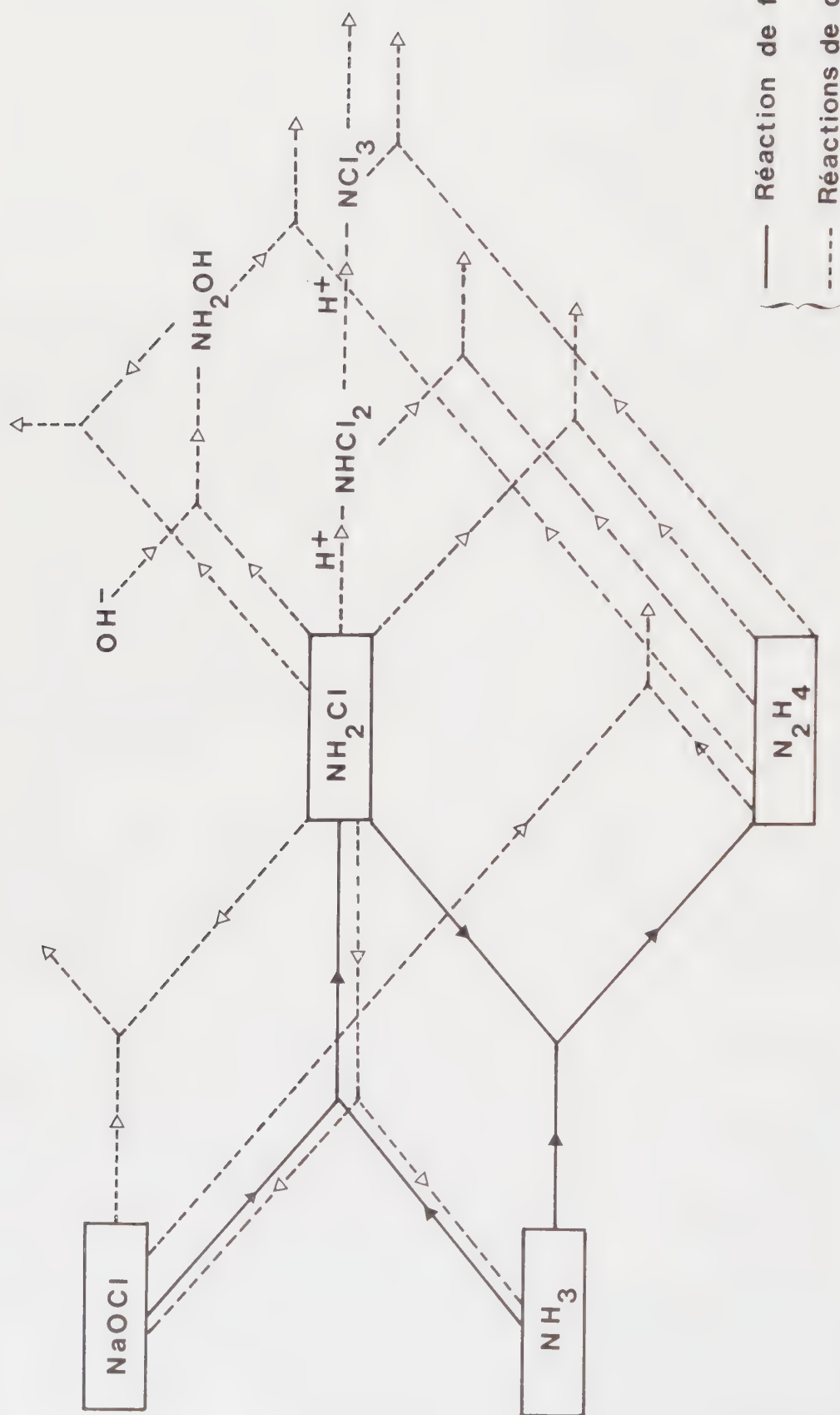
Considérons un exemple concret : avec des solutions commerciales d'eau de javel à 48° chlorométrique et d'ammoniaque à 20 % prises en proportions stoechiométriques, il n'est pas possible d'obtenir un titre en hydrazine supérieure à 4,8 % même en supposant un rendement réactionnel de 100 %. L'utilisation de solutions concentrées d'hypochlorite (100 degrés chlorométrique) n'augmente pas la teneur globale en hydrazine. L'expérience montre, en effet, qu'un accroissement de la concentration de l'hypochlorite conduit à une chute du rendement et peut même diminuer la concentration totale en hydrazine. La formation de l'hydrazine s'accompagne donc de réactions secondaires dont l'influence s'exerce au niveau des deux étapes. Dans la pratique, pour limiter leur influence, on est obligé d'utiliser un gros excès d'ammoniaque. Il en résulte que le rendement et la concentration en poids sont toujours médiocres (1 à 2 % en poids en hydrazine).

Au cours de la première étape, la monochloramine se dégrade partiellement en réagissant sur l'hypochlorite ou sur la soude pour donner des produits qui réagissent à nouveau avec la monochloramine ou avec l'hydrazine au cours de l'étape suivante.

La deuxième étape est une réaction lente et, à mesure que l'hydrazine se forme, elle se dégrade partiellement par action sur la monochloramine encore présente ainsi que sous l'influence de la chaleur, du pH et du milieu (action catalytique des impuretés)



La figure 5 donne une idée, encore incomplète des réactions que l'on peut observer en fonction du pH du milieu, à température ambiante, dans le cas de l'hydrazine. Une transposition directe de la synthèse de Raschig à la préparation des dérivés



SYNTHESE DE L'HYDRAZINE PAR LE PROCEDE RASCHIG

Schéma réactionnel

- Figure 5 -

de l'hydrazine conduit exactement aux mêmes problèmes.

Les résultats bibliographiques sont difficilement analysables et extrapolables en vue d'une optimisation car, dans la plupart des cas, la synthèse a été étudiée de façon globale et les études effectuées se limitent souvent à des courbes empiriques exprimant l'évolution du rendement final en hydrazine en fonction des divers paramètres dans des conditions expérimentales variant d'une étude à l'autre et suivant des protocoles différents.

Une étude rationnelle : des conditions de préparation nécessite la connaissance précise des cinétiques des principales réactions intervenant dans le milieu réactionnel en vue de déterminer un modèle cinétique qui permette de définir et de prévoir quantitativement l'évolution du système quels que soient les concentrations, le pH ou la température.

Pour cette étude cinétique, il a fallu mettre au point des méthodes de dosage sensibles et sélectives en vue d'une détermination séparée ou simultanée des concentrations en OCl^- , NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, NH_3 , Cl^- , N_2H_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ et $\text{HCH}_3\text{N-NH}_2$.

C H A P I T R E I I

PRODUITS UTILISES
ET METHODES ANALYTIQUES

I - PRODUITS UTILISES

* Hypochlorite de sodium

Une solution commerciale d'eau de javel à 48° chlorométrique ($2,14 \text{ mol.l}^{-1}$) a été employée ; certains essais ont été effectués avec de l'hypochlorite concentré à 100° chlorométrique fourni gracieusement par la Sté Ugine-Kuhlmann (usine de Jarrie).

* Ammoniac

Nous avons employé soit des solutions aqueuses à 20 % (réactif Prolabo $d = 0,91$), soit de l'ammoniac anhydre fourni par la Sté Sotragal.

* Diméthylamine

Nous avons utilisé soit des solutions aqueuses à 40 % (réactif Prolabo $d = 0,91$) ou à 60 % (réactif Riedel de Haëneg $d = 0,80$) ou de la diméthylamine pure anhydre ($d = 0,68$) fournie gracieusement par la S.N.P.E. (usine de Toulouse).

* Monométhylamine

Solution aqueuse à 35 % (réactif Merck $d = 0,90$).

* Hydrazine

L'hydrate d'hydrazine est un produit Billault titrant 63 % en poids d'hydrazine.

* Diméthylhydrazine asymétrique

Nous avons employé un produit titrant 99,70 % en poids fourni gracieusement par la S.E.P. Les impuretés les plus importantes sont les suivantes : formaldéhyde diméthylhydrazone, diméthylamine, eau, azométhane, méthanol.

* Monométhylhydrazine

Réactif Merck titrant 98 % en poids.

La monochloramine, la dichloramine et la trichloramine sont des produits instables et par conséquent non commercialisés.

* Préparation d'une solution de monochloramine

La monochloramine est obtenue à 0°C en milieu biphasé par action d'hypochlorite de sodium sur une solution d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium en présence d'éther éthylique. Elle est ensuite purifiée et stockée à 5°C en solution dans l'éther où elle est stable. La méthode de préparation est exposée dans le chapitre III.

* Préparation d'une solution de dichloramine

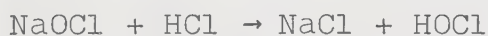
La dichloramine est préparée à la température ambiante par acidification d'une solution aqueuse de monochloramine :



Le pH de la solution est maintenu à 4,75 où la conversion est pratiquement totale (84) à l'aide d'une solution tampon acide acétique-acétate de sodium.

* Préparation d'une solution de trichloramine

La trichloramine est préparée par la méthode de HENTSHEL (85) :



Elle consiste à traiter une solution d'hypochlorite de sodium par un excès d'acide chlorhydrique de façon à transformer un hypochlorite en acide hypochloreux. La solution est ensuite agitée à l'abri de la lumière en présence de chlorure d'ammonium. On obtient, en fin de réaction un liquide jaune, huileux qui se sépare de la phase aqueuse. Le produit est ensuite lavé à l'eau.

* L'eau utilisée est permutée par passage sur une résine échangeuse d'ions puis bidistillée et conservée dans un appareillage en silice. Sa résistivité est de 4 megohms par cm à 18°C.

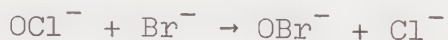
II - METHODES ANALYTIQUES

Nous avons fait appel, suivant le cas, à des méthodes de dosage chimique, à la spectrophotométrie d'absorption UV ou visible et à la chromatographie en phase gazeuse.

II.1. Méthodes chimiques

II.1.1. Les différentes bases (ammoniaque, diméthylamine, monométhylamine) sont dosées par acidimétrie en utilisant comme indicateur le rouge de méthyle. La précision est de 0,2 %.

II.1.2. Les solutions d'hypochlorite sont dosées sélectivement par la méthode à l'anhydride arsénieux (86). L'indicateur utilisé est une solution d'amarante à 0,2 %. Le dosage s'effectue à pH = 8 en présence d'un excès d'ions bromures. En effet, les ions hypobromites réagissent beaucoup plus rapidement sur les agents réducteurs que les ions hypochlorites.

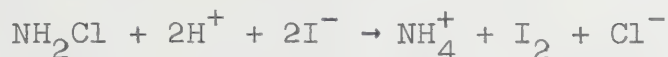


La solution d'acide arsénieux est obtenue par dissolution à chaud d'anhydride arsénieux dans une liqueur concentrée de soude puis neutralisée par de l'acide sulfurique en présence de phénolphtaléine. La solution d'hypochlorite de sodium est ajoutée goutte à goutte en présence de bicarbonate de sodium et de bromure de potassium jusqu'à disparition de la couleur rose de la solution. La précision atteint 0,5 %.

II.1.3. Les titres en monochloramine, dichloramine et trichloramine sont déterminés par iodométrie (87) : les solutions sont traitées par un excès d'iodure de potassium en présence d'acide acétique ; l'iode libéré est ensuite dosé par une solution 0,1 N de thiosulfate de sodium. La précision est de 0,5 %.

Les équations d'oxydo-réduction s'écrivent respectivement :

- pour la monochloramine :



- pour la dichloramine :



- pour la trichloramine :



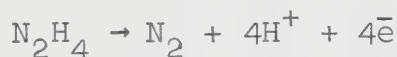
- réducteur de l'iode :



II.1.4. Dosage de l'hydrazine

Nous avons employé une méthode faisant appel aux propriétés oxydantes de l'iodate de potassium en milieu chlorhydrique concentré (3 - 5N)(88).

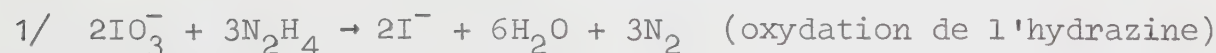
Dans ces conditions, l'hydrazine est oxydée en azote et l'iodate de potassium est réduit en monochlorure d'iode.



L'équation globale :



est, en fait la combinaison d'équations décrivant les réactions qui se produisent :



Le dosage s'effectue en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau (tétrachlorure de carbone, chloroforme).

En présence d'ammoniaque, le dosage est très délicat. En effet, les réactions 1/ et 2/ s'effectuent en milieu neutre ou légèrement acide, tandis que les réactions 3/ et 4/ ne sont totales qu'en milieu acide concentré. Si la solution de départ est trop acide ou trop basique, les résultats obtenus n'ont aucune signification pratique et un protocole de mesure a dû être mis au point :

1ère étape

A 10 ml de prise d'essai, on ajoute quelques gouttes de solution titrée d'iodate puis on neutralise l'ammoniaque par addition goutte à goutte d'HCl concentré. On arrête l'acidification dès l'apparition d'iode dans la phase aqueuse.

En poursuivant l'addition d'iodate, de l'iode est libéré qui passe dans le tétrachlorure de carbone. La réaction 2/ est terminée lorsque la dernière goutte d'iodate versée ne provoque plus aucune coloration de la solution aqueuse.

2ème étape

L'oxydation de l'iode par l'iodate (réaction 3/) s'effectue en milieu chlorhydrique concentré. On ajoute 50 ml HCl et on poursuit l'addition d'agent oxydant jusqu'à disparition totale de la couleur rosée du tétrachlorure de carbone. On observe une coloration jaune de la phase aqueuse due à la formation du complexe ICl_2^- (réaction 4/). La précision atteint 0,3 %.

II.1.5. Dosage des ions chlorure

Les ions chlorure ont été dosés par précipitation à l'aide d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. On suit la précipitation par mesure de la variation du potentiel d'une électrode d'argent en fonction du volume de réactif ajouté. L'électrode de référence (électrode au calomel) est séparée du

réceptient de dosage par un pont rempli d'une solution saturée de nitrate de potassium, ce qui empêche la diffusion des ions chlorure de l'électrode vers la solution.

Interférences

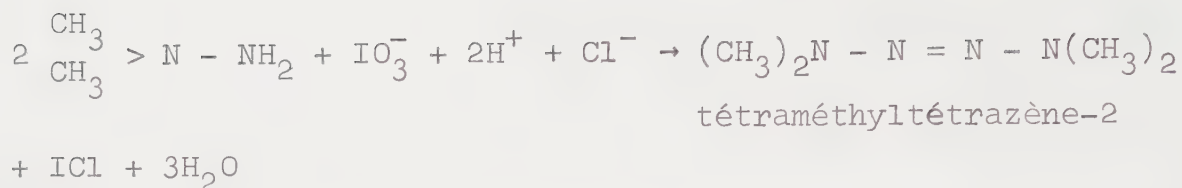
En présence de NH_2Cl , le dosage ne présente aucune difficulté. La monochloramine en solution aqueuse ne forme aucun complexe avec Ag^+ . En revanche, en milieu basique (ammoniacque, diméthylamine) ou fortement réducteur (hydrazine ou 1,1-diméthylhydrazine), le protocole suivant a été mis au point.

La prise d'essai est diluée de façon à obtenir 100 ml de solution titrant 10^{-1} à 10^{-2} mol.l⁻¹ environ en ions Cl^- . On porte à ébullition la solution de façon à chasser l'ammoniac (on vérifie la neutralité des vapeurs à l'aide d'un papier pH). On ajoute quelques cm³ d'acide nitrique puis on porte à ébullition de façon à oxyder les hydrazines contenue dans le prélèvement. La solution est ensuite refroidie puis complétée à 100 ml. Les ions Cl^- sont ensuite dosés par potentiométrie (précision 0,5 %).

II.1.6. Dosage de la diméthylhydrazine asymétrique

Elle est dosée à l'iodate (89) en appliquant pratiquement le même protocole que précédemment (la prise d'essai est acidifiée par de l'acide chlorhydrique concentré en quantité suffisante pour que la solution titre 7N à la fin du dosage).

A 10 ml d'une solution de diméthylhydrazine, on ajoute 25 ml d'HCl concentré et 10 ml de tétrachlorure de carbone. La solution est refroidie à 0°C. L'addition d'une solution d'iodate de potassium provoque, dans un premier temps, l'apparition d'iode qui colore la phase organique en rouge brun. En poursuivant l'addition d'agent oxydant, la quantité d'iode diminue et la coloration de la phase organique passe du rouge brun au rose pâle. A ce point, l'iodate est ajouté goutte à goutte jusqu'à décoloration totale de la phase organique. Durant tout le dosage, la température de la solution ne doit pas dépasser 5°C. La précision atteint 0,5 %.



En milieu non aqueux, on applique le même protocole que précédemment mais la phase non aqueuse est à la fois prise d'essai et indicateur de coloration.

II.2. Spectrophotométrie d'absorption UV et visible

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre CARY, Modèle 15. Les cellules (Hellma QS 81) en quartz sont maintenues à température constante. Un couple thermo-électrique commandé par un dispositif de régulation permet de maintenir la température constante à 0,1°C.

II.2.1. Ions hypochlorites

L'ion hypochlorite présente une bande d'absorption (90) avec un maximum situé à 292 nm (figure 6_a). Nous avons enregistré les spectres pour différentes valeurs de la concentration en ions OCl^- . La courbe qui exprime la densité optique en fonction de la concentration est une droite conformément à la loi de Lambert et Beer (figure 7, Tableau IV).

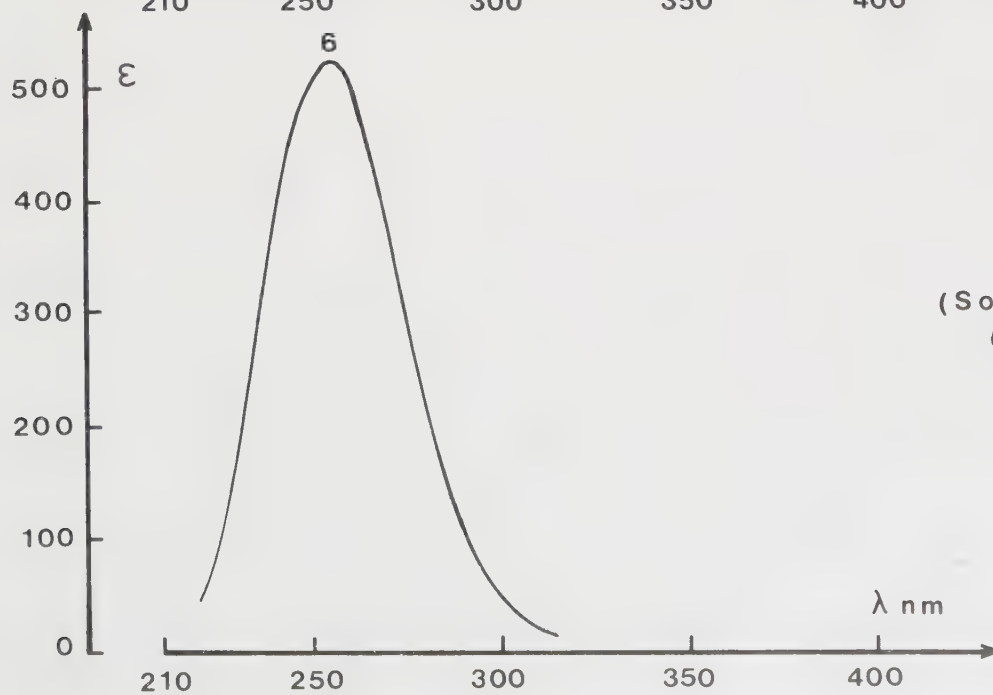
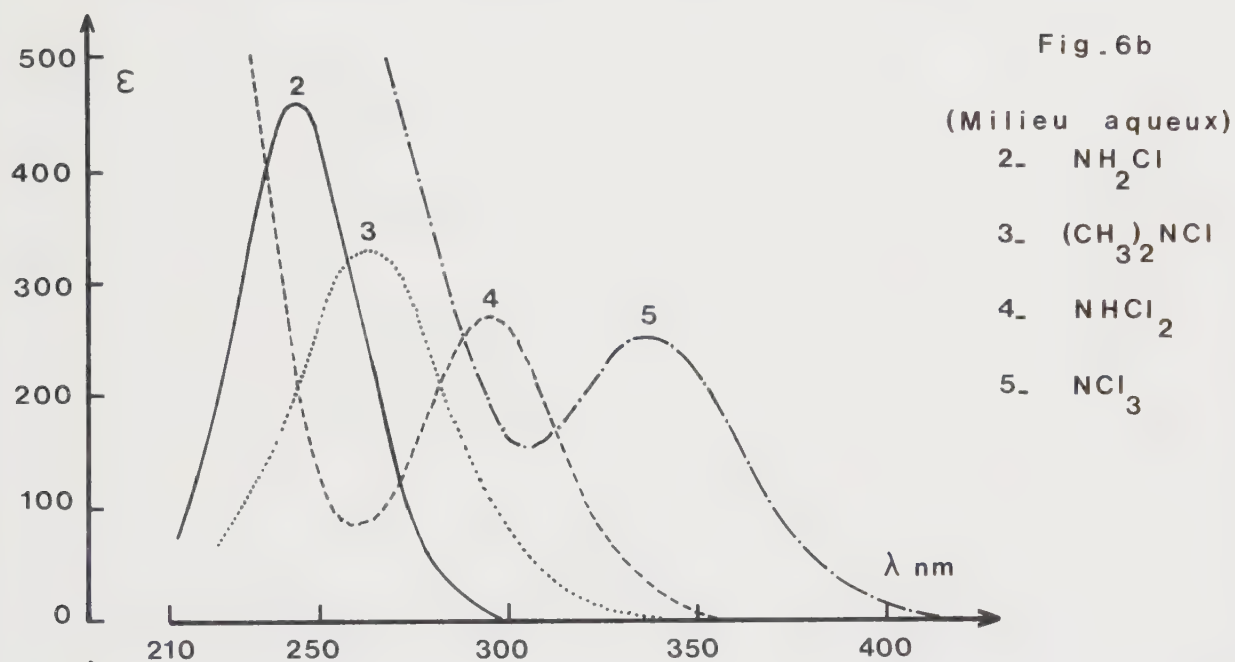
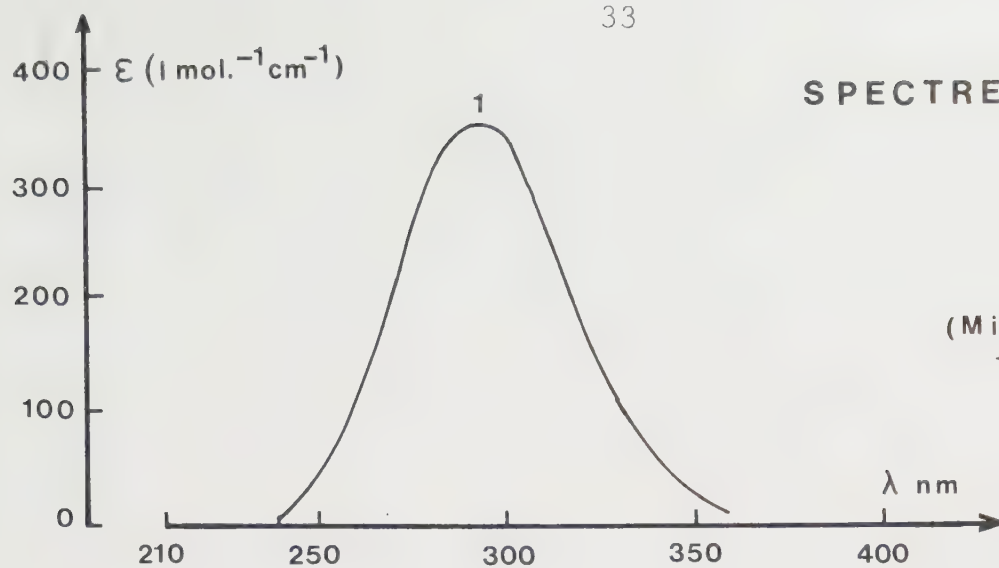
$$D = \epsilon l c$$

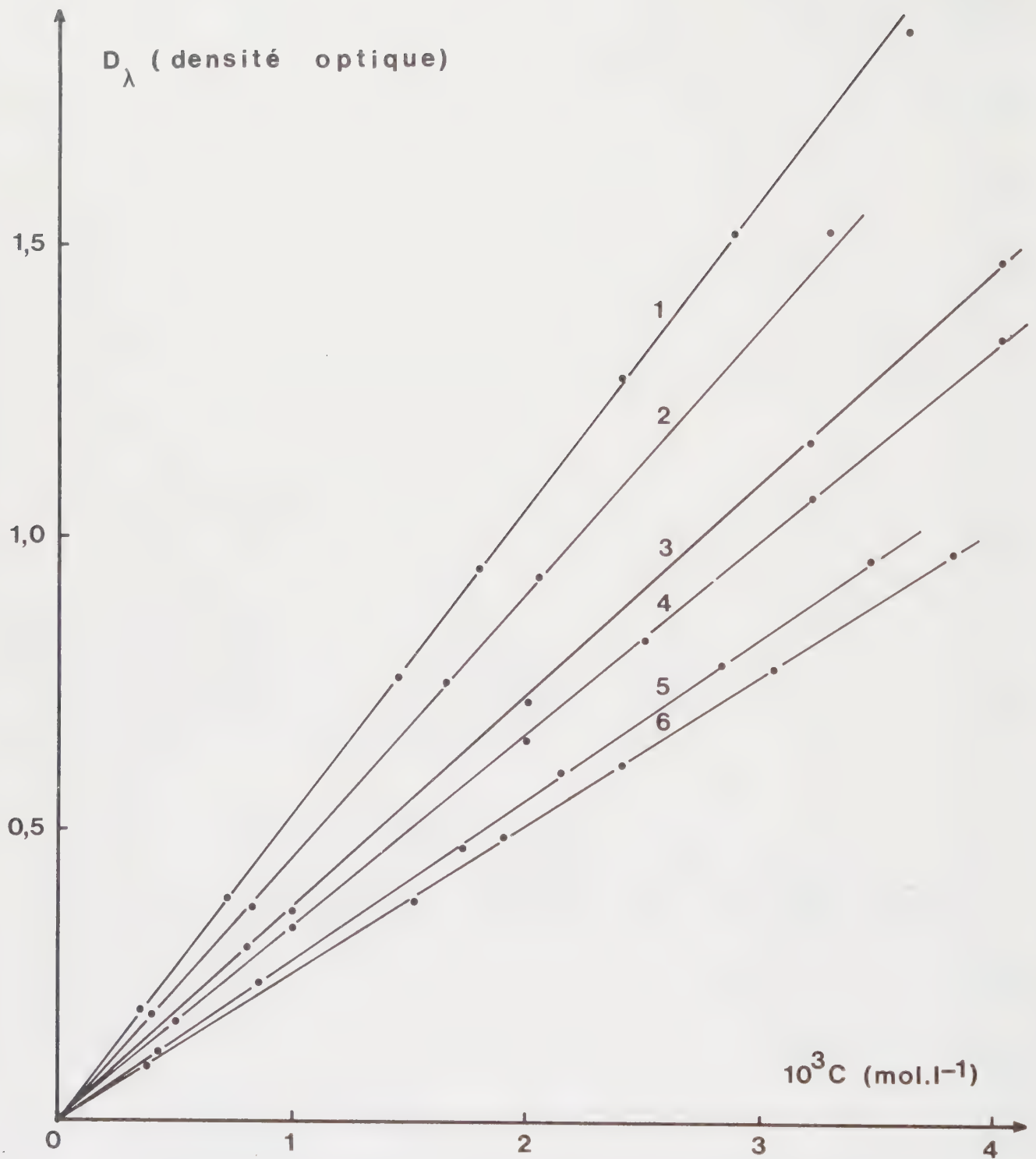
D densité optique ou absorbance

ϵ coefficient d'extinction molaire

l longueur optique de la cellule de mesure.

SPECTRES U.V





DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE U.V

- Courbes d'étalonnage -

1- NH_2Cl	$\lambda = 254\text{nm}$ (solvant éther)	4- $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$	$\lambda = 263\text{ nm}$
2- NH_2Cl	$\lambda = 243\text{nm}$	5- NHCl_2	$\lambda = 295\text{ nm}$
3- OCl^-	$\lambda = 292\text{ nm}$	6- NCl_3	$\lambda = 335\text{ nm}$

- Figure 7 -

TABLEAU IV
IONS HYPOCHLORITES

$10^3 [\text{OCl}^-]$ (mol.l ⁻¹)	0,40	0,80	1,00	2,00	3,20	4,00	4,80
$\lambda = \overset{\text{D}}{292} \text{ nm}$	0,145	0,295	0,360	0,720	1,160	1,460	1,750

$$\epsilon = 364 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 292 \text{ nm}$$

II.2.2. Dosage de la monochloramine, de la dichloramine
et de la trichloramine en solution aqueuse

La monochloramine, la dichloramine et la trichloramine présentent chacune dans l'UV une bande d'absorption (91,92) située respectivement à 243, 295 et 335 nm (figures 6_b). Nous avons, comme précédemment, tracé les courbes d'étalonnage liant l'absorbance et la concentration à ces longueurs d'onde (figure 7, Tableau V).

$$\begin{array}{ll} \text{NH}_2\text{Cl} & \epsilon = 458 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 243 \text{ nm} \\ \text{NHCl}_2 & \epsilon = 275 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 295 \text{ nm} \\ \text{NCl}_3 & \epsilon = 255 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 335 \text{ nm} \end{array}$$

TABLEAU V
CHLORAMINES

NH_2Cl	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	0,41	0,82	1,64	2,05	2,60	3,28	4,10
	$\lambda = \overset{\text{D}}{243} \text{ nm}$	0,185	0,370	0,750	0,935	1,190	1,515	1,910
NHCl_2	$10^3 [\text{NHCl}_2]$ (mol.l ⁻¹)	0,43	0,86	1,72	2,15	2,82	3,44	4,30
	$\lambda = \overset{\text{D}}{295} \text{ nm}$	0,118	0,239	0,472	0,600	0,782	0,956	1,180
NCl_3	$10^3 [\text{NCl}_3]$ (mol.l ⁻¹)	0,38	0,76	1,52	1,90	2,40	3,04	3,80
	$\lambda = \overset{\text{D}}{335} \text{ nm}$	0,098	0,190	0,382	0,490	0,612	0,775	0,970

II.2.3. Dosage simultané NH_2Cl - NHCl_2

Deux des trois chloramines sont toujours présentes simultanément dans les solutions au cours de la dégradation de la monochloramine et un dosage simultané est nécessaire pour comprendre l'évolution du système. La spectrophotométrie d'absorption UV permet de différencier les trois chloramines mais les spectres se chevauchent et on est obligé d'effectuer des mesures d'absorbance à différentes longueurs d'onde.

Ainsi, en se plaçant à $\lambda_1 = 243 \text{ nm}$ et à $\lambda_2 = 295 \text{ nm}$, la concentration simultanée est donnée par la résolution du système suivant :

$$D_{\lambda_1} = \epsilon_{\lambda_1}^{\text{NH}_2\text{Cl}} C_{\text{NH}_2\text{Cl}} + \epsilon_{\lambda_1}^{\text{NHCl}_2} C_{\text{NHCl}_2} = 458 C_{\text{NH}_2\text{Cl}} + 250 C_{\text{NHCl}_2}$$

$$D_{\lambda_2} = \epsilon_{\lambda_2}^{\text{NH}_2\text{Cl}} C_{\text{NH}_2\text{Cl}} + \epsilon_{\lambda_2}^{\text{NHCl}_2} C_{\text{NHCl}_2} = 12,5 C_{\text{NH}_2\text{Cl}} + 275 C_{\text{NHCl}_2}$$

II.2.4. Dosage de la monochloramine dans l'éther

Dans l'éther, le maximum de la bande d'absorption est déplacé vers les plus fortes longueurs d'onde (figure 6_C, Tableau VI)

$$(\text{NH}_2\text{Cl})_{\text{éther}} \quad \epsilon = 525 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 254 \text{ nm}$$

TABLEAU VI

MONOCHLORAMINE (SOLVANT ETHER)

$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]_{\text{eth}}$ (mol.l ⁻¹)	0,36	0,72	1,44	1,80	2,40	2,88	3,60
$D_{\lambda = 254 \text{ nm}}$	0,190	0,380	0,760	0,945	1,270	1,510	1,850

II.2.5. Dosage de la diméthylchloramine en solution aqueuse

La diméthylchloramine présente également dans l'UV une bande d'absorption (figure 6_b). L'application de la loi de Lambert et Beer conduit aux résultats suivants (figure 7, Tableau VII)

$$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{Cl} \quad \epsilon = 330 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ à } \lambda = 263 \text{ nm}$$

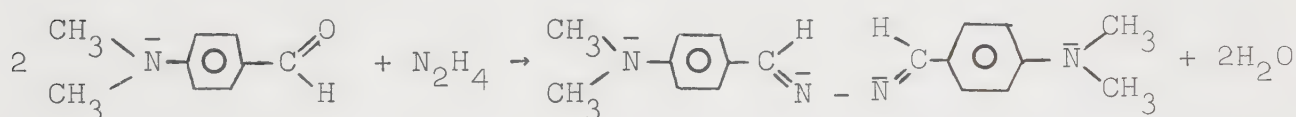
TABLEAU VII

DIMETHYLCHLORAMINE

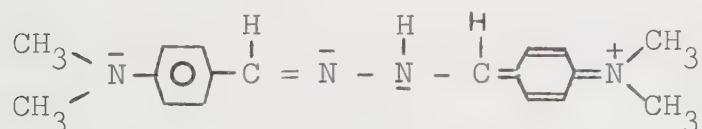
$10^3 [(\text{CH}_3)_2\text{NCl}]$ (mol.l ⁻¹)	0,50	1,00	2,00	2,50	3,20	4,00	5,00
$\frac{D}{\lambda = 263 \text{ nm}}$	0,170	0,330	0,650	0,825	1,062	1,330	1,660

II.2.6. Dosage de l'hydrazine par le paradiméthylaminobenzaldéhyde

La méthode est basée sur la formation d'une azine jaune par réaction de l'hydrazine sur le paradiméthylaminobenzaldéhyde (93).



En milieu acide, l'azine se réarrange pour donner une structure chromophore paraquinonique,



qui absorbe dans le visible à 457 nm (figure 8_a). L'intensité de la coloration qui est maximum à pH = 2 est directement proportionnelle à la quantité d'hydrazine.

Nous avons préparé une série de solutions étalon, vérifié la loi de Lambert et Beer et mesuré le coefficient d'extinction molaire (figure 8_b et Tableau VIII): $\epsilon = 60.000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU VIII

METHODE AU PARADIMETHYLAMINOBENZALDEHYDE

$10^5 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)	0,30	0,60	1,00	1,50	2,00	2,40	3,00
$\frac{D}{\lambda = 457 \text{ nm}}$	0,180	0,360	0,605	0,910	1,210	1,540	1,800

Nous avons été conduits, par suite des études cinétiques, à doser l'hydrazine dans un milieu réactionnel contenant de la soude et de l'ammoniaque.

Lorsque la prise d'essai est riche en ammoniaque ou en soude, l'azine précipite. Pour pallier cet inconvénient, il suffit, après avoir ajouté le réactif, d'acidifier jusqu'à redissolution complète du précipité puis d'ajuster la solution à un volume donné. Une vérification à partir de solutions témoin d'hydrazine a permis de contrôler la méthode. Finalement, le mode opératoire est le suivant.

A une prise d'essai de 10, 5 ou 2 ml suivant la teneur en hydrazine, on ajoute 10 ml de réactif (solution aqueuse contenant $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ en paradiméthylaminobenzaldéhyde et 1 mol.l^{-1} en acide para-toluène sulfonique). Si l'azine précipite, on acidifie par addition goutte à goutte d'acide chlorhydrique 1N jusqu'à redissolution du précipité (la réaction est réversible). On ajuste ensuite la solution à 50 ml par addition d'eau. La solution de référence est constituée par 10 ml de réactif dilué à 50 ml.

II.2.7. Dosage spectrophotométrique de la diméthylhydrazine asymétrique par le formaldéhyde

Il est basé sur la formation d'une hydrazone par condensation de la 1,1-diméthylhydrazine avec le formaldéhyde.



La formaldéhyde 1,1-diméthylhydrazone présente une bande d'absorption à $\lambda = 236 \text{ nm}$ (figure 9_a).

L'hydrazone est formée en milieu neutre où elle est stable. La réaction est effectuée en présence d'un excès de formaldéhyde de façon que le rapport des concentrations formaldéhyde/diméthylhydrazine soit supérieur ou égal à 30. Finalement, le protocole mis au point est le suivant.

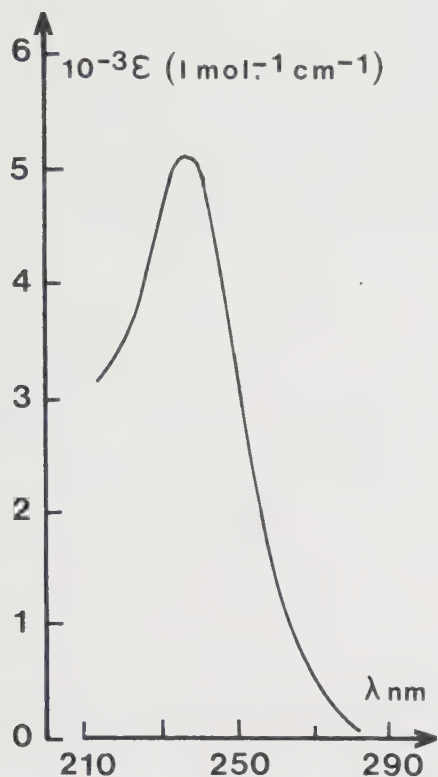
Dans une fiole de 50 ml on verse successivement :

- 2 ml d'une solution 0,2 mol.l⁻¹ en aldéhyde formique,
- 5 ml de prélèvement, puis on complète au trait de jauge avec une solution tampon dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄), monohydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄) de pH = 6,88.

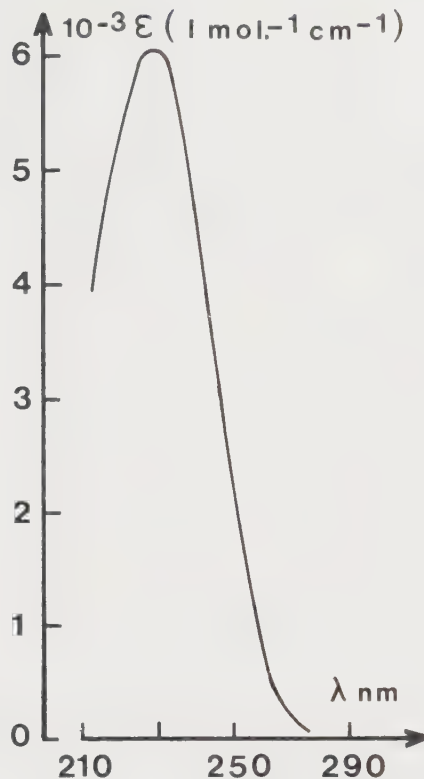
II.2.7.1. Détermination du coefficient d'extinction molaire

Nous avons préparé une série de solutions étalon et mesuré la densité optique à 236 nm. Les résultats sont consignés dans le Tableau IX et la figure 9_c. L'application de la loi de Lambert et Beer donne un coefficient d'extinction molaire égal à 5125 l.mol⁻¹ cm⁻¹.

DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE LA METHYLHYDRAZINE ET DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE PAR LE FORMALDEHYDE



Spectre d'absorption U.V. de la formaldéhyde-1,1diméthylhydrazone
Fig. 9a.



Spectre d'absorption de la formaldéhyde-méthylhydrazone
Fig. 9b.

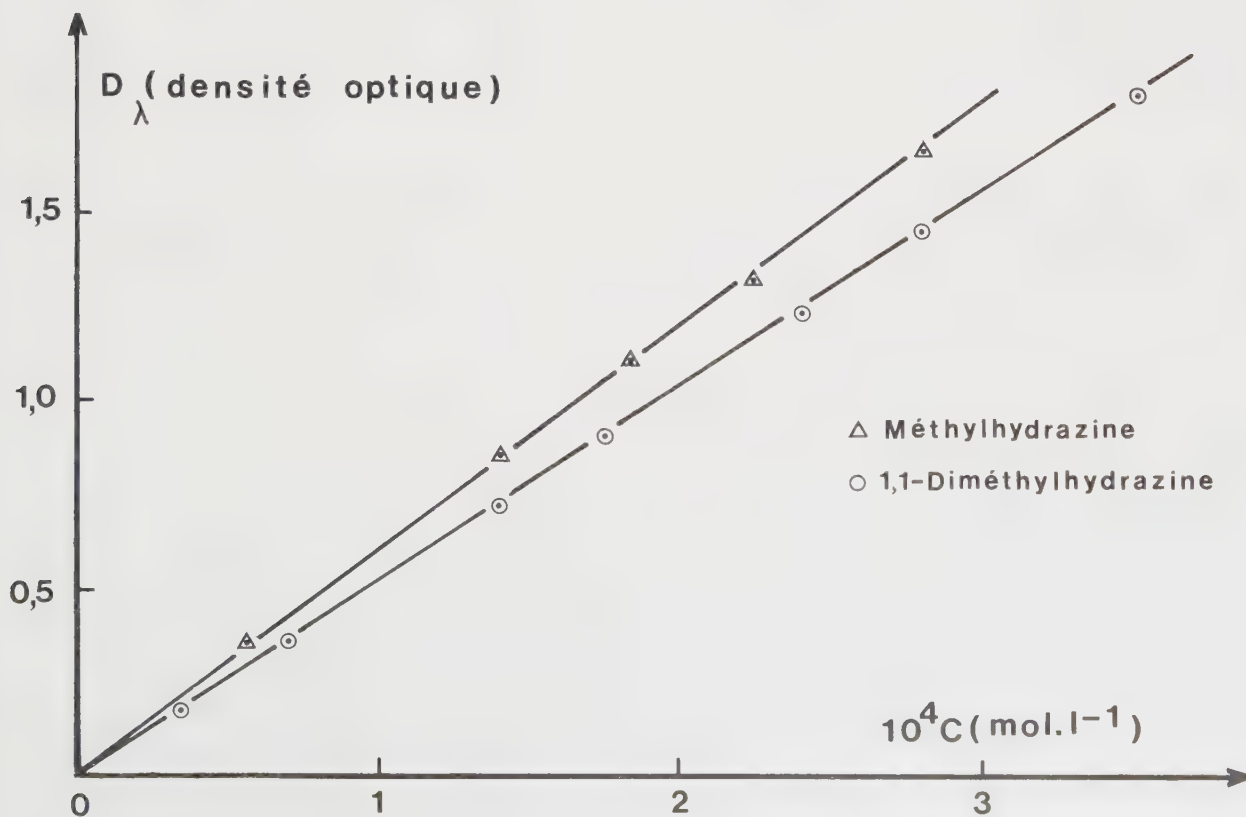


Fig. 9c. Courbe d'étalonnage

TABLEAU IX

METHODE AU FORMALDEHYDE (pH = 6,88)

10^4 [UDMH] (mol.l ⁻¹)	0,352	0,704	1,408	1,76	2,40	2,816	3,520
$\lambda = 236$ nm	0,180	0,360	0,720	0,900	1,230	1,450	1,810

II.2.7.2. Etude des interférences

En vue de l'étude cinétique de formation de l'UDMH, nous avons été conduits à étudier l'influence de la monochloramine, de la soude et de la diméthylamine sur le dosage.

* Influence de la monochloramine :

La monochloramine présente une bande d'absorption à 243 nm et on pouvait craindre une superposition des bandes d'hydrazine et de NH₂Cl. En fait, la monochloramine réagit avec le formaldéhyde en excès pour donner des produits qui ne présentent pas d'absorption dans le domaine spectral étudié. Cette réaction est d'autant plus rapide que le milieu est plus basique. La réaction du formaldéhyde sur la monochloramine présente, en outre, l'avantage de bloquer dans le prélèvement la réaction de formation de l'UDMH.

Nous avons vérifié que la réaction NH₂Cl-formaldéhyde est plus rapide que la réaction NH₂Cl-UDMH qui sera étudiée au chapitre IV.

Pour contrôler la méthode, nous avons dosé l'UDMH en présence de monochloramine à pH = 12. Pour cela, des solutions étalon de diméthylhydrazine ont été mélangées volume à volume avec une solution titrant $6,00 \times 10^{-3}$ mol.l⁻¹ en monochloramine et 0,01 mol.l⁻¹ en NaOH. Les résultats sont donnés dans le Tableau X. Les deux premières colonnes donnent les concentrations initiales en NH₂Cl et en UDMH. Les colonnes suivantes indiquent respectivement les valeurs de la densité optique théorique et expérimentale après traitement du prélèvement au formaldéhyde.

TABLEAU X

INFLUENCE DE LA MONOCHLORAMINE SUR LE DOSAGE
DE $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ PAR LE FORMALDEHYDE

SOLUTIONS INITIALES CONCENTRATION		MELANGE DENSITE OPTIQUE	
NH_2Cl (mol.l ⁻¹)	$(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ (mol.l ⁻¹)	Théorique $\lambda = 236 \text{ nm}$	Expérimentale $\lambda = 236 \text{ nm}$
$6,00 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-3}$	0,184	0,187
$6,00 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	0,459	0,455
$6,00 \times 10^{-3}$	$3,57 \times 10^{-3}$	0,915	0,910
$6,00 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-3}$	1,138	1,150
$6,00 \times 10^{-3}$	$5,37 \times 10^{-3}$	1,378	1,375

* Influence de la soude :

Lorsque l'UDMH se trouve en milieu très concentré en soude (1 à 6N NaOH), il est nécessaire de neutraliser le prélèvement. En présence de NH_2Cl , cette neutralisation doit intervenir après que la prise d'essai ait été traitée au formaldéhyde sinon la réaction secondaire $\text{NH}_2\text{Cl-UDMH}$, instantanée en milieu acide, entrerait en compétition avec la réaction formaldéhyde-UDMH.

En milieu très basique, le protocole mis au point est le suivant : dans une fiole de 50 ml, on verse successivement :

- 2 ml d'une solution 0,2 M en aldéhyde formique,
- V ml de la prise d'essai titrant x mol.l⁻¹ en soude,
- V ml d'une solution d'acide chlorhydrique titrant exactement x mol.l⁻¹.

On complète au trait de jauge avec la solution tampon dont la concentration est fonction des titres des solutions de NaOH et HCl utilisées. La vérification de la méthode est effectuée de la même manière que précédemment (Tableaux XI et XII).

TABLEAU XI

DOSAGE DE LA DIMETHYLHYDRAZINE
EN PRESENCE DE NH_2Cl ET NaOH 1N

SOLUTIONS INITIALES CONCENTRATION		MELANGE DENSITE OPTIQUE	
NH_2Cl (mol.l ⁻¹)	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2$ (mol.l ⁻¹)	Théorique $\lambda = 236 \text{ nm}$	Expérimentale $\lambda = 236 \text{ nm}$
$7,00 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-3}$	0,184	0,185
$7,00 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	0,464	0,460
$7,00 \times 10^{-3}$	$3,61 \times 10^{-3}$	0,925	0,925
$7,00 \times 10^{-3}$	$7,22 \times 10^{-3}$	1,850	1,850

TABLEAU XII

DOSAGE DE LA DIMETHYLHYDRAZINE
EN PRESENCE DE NH_2Cl ET NaOH 4N

SOLUTIONS INITIALES CONCENTRATION		MELANGE DENSITE OPTIQUE	
NH_2Cl (mol.l ⁻¹)	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2$ (mol.l ⁻¹)	Théorique $\lambda = 236 \text{ nm}$	Expérimentale $\lambda = 236 \text{ nm}$
$6,5 \times 10^{-3}$	$0,72 \times 10^{-3}$	0,184	0,185
$6,5 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	0,461	0,470
$6,5 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-3}$	0,922	0,920
$6,5 \times 10^{-3}$	$7,20 \times 10^{-3}$	1,845	1,845

* Influence de la diméthylamine :

La diméthylamine ne perturbe pas la réaction de formation de la formaldéhyde-1,1-diméthylhydrazone et elle ne présente pas de bande d'absorption à 236 nm. Cependant, les solutions aqueuses d'amine s'altèrent progressivement et le spectre évolue avec une augmentation du fond continu dans la zone spectrale étudiée. Pour éviter cet inconvénient, les solutions de DMA sont préparées avant chaque manipulation par dissolution dans l'eau distillée de

produit pur anhydre (teneur minimum 99 %). Dans ces conditions, le fond continu d'absorption de la DMA est négligeable, fonction des concentrations relatives en DMA et UDMH utilisées.

Les coefficients d'extinction molaire de la diméthylamine sont :

$$\epsilon = 2,3 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{à} \quad \lambda = 236 \text{ nm}$$

$$\epsilon = 0,77 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad \text{à} \quad \lambda = 243 \text{ nm}$$

II.2.8. Dosage de la monométhylhydrazine (MMH)

Nous avons utilisé la même méthode que pour la diméthylhydrazine. Le formaldéhyde réagit de manière analogue sur la monométhylhydrazine pour donner la monométhylhydrazone qui présente une bande d'absorption à $\lambda = 229 \text{ nm}$ (figure 9_b, Tableau XIII).

L'hydrazone obtenue est également stabilisée à pH=6,88.



L'application de la Loi de Lambert et Beer donne un coefficient d'absorption égal à 6059 à 229 nm (Tableau XIII, figure 9_c).

TABLEAU XIII
METHODE AU FORMALDEHYDE

10^4 [MMH] (mol.l ⁻¹)	0,35	0,56	0,70	1,40	1,80	2,24	2,80
D $\lambda = 229 \text{ nm}$	0,215	0,350	0,420	0,848	1,100	1,325	1,660

II.2.9. Dosage de la diméthylhydrazine par le penta-
cyano-amino-ferrate II (TPF) en présence de
monochloramine

La méthode, signalée par PINKERTON et LAUER (94), est basée sur la formation d'un complexe rouge par action du TPF sur l'UDMH. Elle présente une bande d'absorption située dans le visible à 500 nm. De nombreuses difficultés apparaissent lorsque le dosage de l'UDMH s'effectue en présence de NH_2Cl . En effet, la réaction de formation du complexe est lente et nécessite un milieu tamponné à $\text{pH} = 5,40$; or, à cette valeur, la réaction de la monochloramine sur l'UDMH est plus rapide que la réaction du TPF sur l'UDMH. Pour pallier cette difficulté, nous avons augmenté la concentration en TPF. Dans ces conditions, la réaction est presque quantitative mais le complexe formé est très instable. Cette méthode a été abandonnée pour le dosage de l'UDMH en présence de NH_2Cl .

II.2.10. Dosage simultané UDMH- N_2H_4

Il est possible de doser un mélange d'hydrazine et d'UDMH en appliquant successivement la méthode au paradiméthyl-aminobenzaldéhyde et au formaldéhyde à condition que la concentration de l'UDMH soit au minimum 10 fois plus grande que celle de l'hydrazine.

En effet, l'UDMH n'interfère pas dans le dosage de l'hydrazine. En revanche, l'hydrazine réagit sur le formaldéhyde pour donner une bande à 226 nm avec un coefficient d'extinction molaire voisin de 2000. D'autre part, l'hydrazone obtenue n'est pas stable à $\text{pH} = 6,88$.

II.3. Dosage par chromatographie en phase gazeuse

II.3.1. Aspect qualitatif

Les analyses ont été effectuées à la S.E.P. sous la direction de M. LEMAITRE. L'appareillage utilisé est un chromatographe HEWLETT-PACKARD 5830 A équipé d'un détecteur à conductibilité thermique (catharomètre). Le support de la colonne Chromosorb W-AW (30/60 mesh) est imprégné ($\tau = 40 \%$) de phase stationnaire, commercialisé sous le nom de "Quadrol", (N,N,N'N'-tétrakis (2 hydroxypropyl) éthylènediamine).

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

gaz porteur	: hélium (débit 28 ml mn^{-1})
quantité injectée	: 0,2 microlitre
températures	: four : 65°C (isotherme
	injecteur : 100°C
	détecteur : 115°C
colonne	: longueur 2 m
	diamètre $1/8$ pouce.

Les composés possédant des temps de rétention non connus ont été identifiés par couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse au moyen de l'ensemble de couplage complet GC/MS RIBER modèle R.500.

II.3.2. Aspect quantitatif

Le dosage quantitatif des composés retenus a été effectué par la méthode de l'étalon interne ; les coefficients de réponse ont été déterminés en utilisant comme étalon l'alcool dibutylique.

C H A P I T R E I I I

PREPARATION ET STABILITE

DE LA MONOCHLORAMINE

La monochloramine est préparée par action d'hypochlorite de sodium sur l'ammoniaque :



La monochloramine formée est susceptible de réagir sur l'hypochlorite :



Il en résulte qu'il n'est pas indifférent, au cours de la préparation, de verser l'ammoniaque dans l'hypochlorite, de procéder de façon inverse ou d'injecter simultanément les deux produits dans un réacteur.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir une solution aqueuse pure de monochloramine, la réaction est effectuée en présence d'un solvant non miscible à l'eau, avec un excès d'ammoniaque.

L'étude des réactions qui interviennent dans la préparation et le choix du solvant ont été développés dans le chapitre VI.

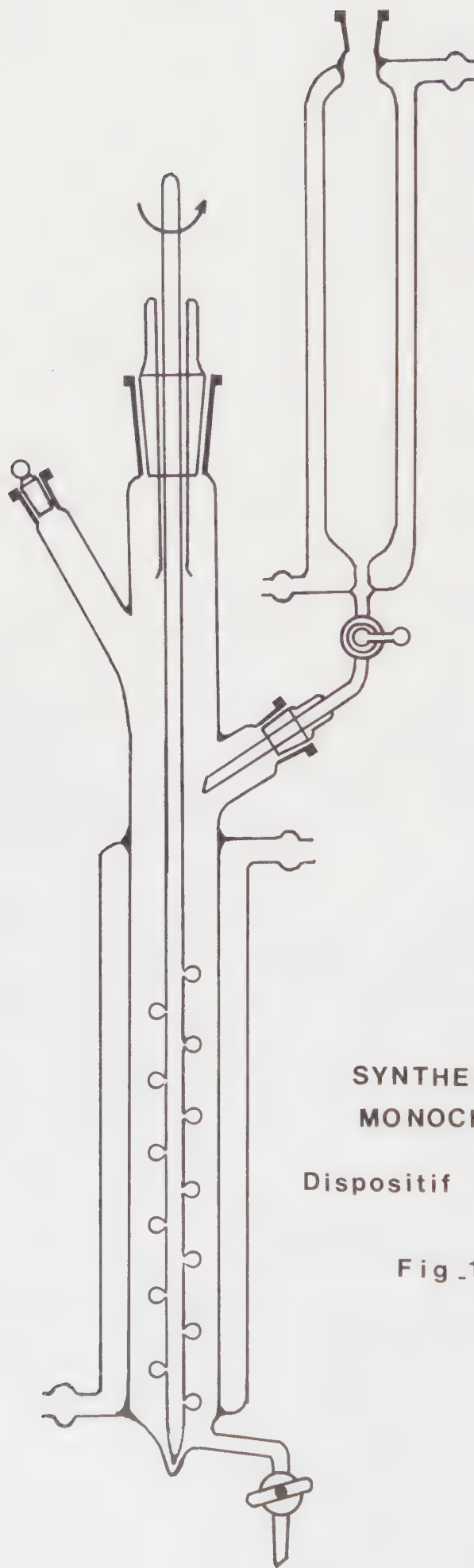
I - PREPARATION D'UNE SOLUTION ETHEREE DE MONOCHLORAMINE

Le schéma du réacteur est présenté dans la figure 10. Il se compose d'un réacteur cylindrique muni d'une enveloppe réfrigérante et d'un agitateur axial à ailettes. Deux ajutages latéraux permettent l'introduction des réactifs. La solution d'eau de javel est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une ampoule cylindrique thermostatée.

Dans ce réacteur, maintenu à 0°C, on introduit 45 ml d'éther éthylique ainsi que 20 ml d'une solution d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium (respectivement 4,67 et 3,33 mol.l⁻¹). Lorsque le mélange est émulsionné par agitation rapide, on injecte 25 ml d'eau de javel à 48 degrés chlorométrique avec un débit moyen de 5 ml par minute. Les quantités ainsi que les concentrations ont été calculées de façon que le rapport initial $([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]) / [\text{OCl}^-]$ soit égal à 4 et le pH final de la solution aqueuse reste compris entre 9,8 et 10. Dans les conditions présentes, les volumes de phase aqueuse et de solvant sont sensiblement égaux et le coefficient de partage de la monochloramine entre la phase étherée et la phase aqueuse est égal à 1,20. On obtient une solution étherée de monochloramine qui titre 0,6 mol.l⁻¹ (30,9 g/l) ce qui, compte tenu du partage entre les deux phases, correspond à un rendement global de 90 % par rapport à la quantité d'hypochlorite versée. La phase étherée de monochloramine est séparée, lavée à l'eau et stockée à 5°C en vue des études cinétiques. La monochloramine restant dans la phase aqueuse est extraite par des fractions successives de solvant.

II - STABILITE DE LA MONOCHLORAMINE

La monochloramine est instable en solution aqueuse. La vitesse de décomposition dépend essentiellement du pH ; elle a été déterminée par une étude cinétique où l'évolution du système est



SYNTHESE DE LA
MONOCHLORAMINE

Dispositif expérimental

Fig.10.

suivie, au cours du temps, soit en continu (concentration de la monochloramine et pH), soit par prélèvements successifs.

II.1. Dispositif expérimental (figure 11)

Il comporte un réacteur sphérique ⁽¹⁾ d'une capacité de 400 ml, à double enveloppe, muni de passages rodés destinés à :

- . une tubulure de prélèvement ⁽²⁾,
 - . deux électrodes de mesure du pH ⁽³⁾ ; l'enregistrement est effectué au moyen d'un pHmètre millivoltmètre Minisis associé à un enregistreur potentiométrique Kipp & Zonen,
 - . deux tubes ⁽⁴⁾ reliés à une cuve de mesure spectrophotométrique ⁽⁵⁾ par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique Wab ⁽⁶⁾.
- Le circuit est réalisé avec du tube plastique "Exacanal" de 4mm de diamètre.

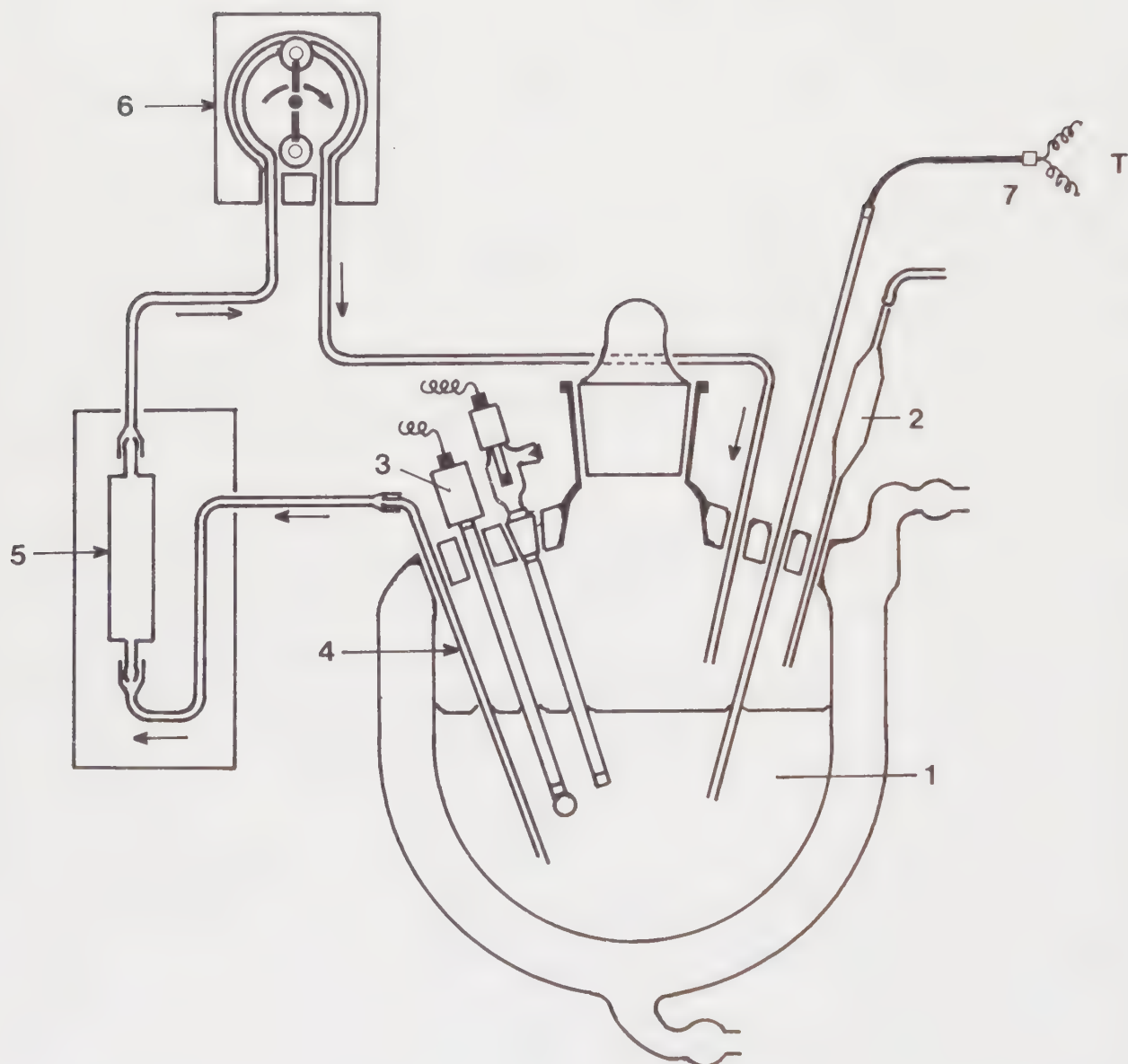
Le débit du liquide - très rapide (25 à 30 ml par seconde) - permet d'obtenir rapidement une température constante dans le réacteur et dans la cuve. Le corps de la pompe et les canalisations sont calorifugés soigneusement par de la mousse de polyuréthane.

- . un thermocouple de mesure de la température ⁽⁷⁾.

L'enceinte est maintenue à température constante au moyen d'un thermostat à circulation U10 MLW qui assure une stabilité de 0,05°C autour de la température de réglage.

Les mesures optiques sont effectuées au moyen d'un spectrophotomètre Cary modèle 15 à double faisceau et de cellules en quartz Hellma 110 QS de 10 mm de longueur optique. L'une, à circulation, comporte à ses extrémités des ajutages de 3 mm de diamètre intérieur, suffisant pour éviter une perte de charge dans la circulation du liquide.

La concentration en monochloramine est suivie, soit en continu, à longueur d'onde fixe ($\lambda = 243$ nm), soit en discontinu.



DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- | | |
|-----------------------------|--------------------------------|
| 1 Réacteur | 4 Plongeurs(circulation) |
| 2 Dispositif de prélèvement | 5 Cellule spectrophotométrique |
| 3 Electrodes | 6 Pompe péristaltique |
| 7 Thermocouple direct | |

Des prélèvements sont effectués à intervalles de temps réguliers pour le dosage des ions Cl^- .

II.2. Résultats

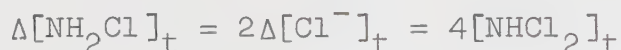
Le domaine de pH le plus favorable à la préparation de l'hydrazine correspond aux milieux très basiques. Les mesures en milieu acide ou relativement peu basique n'ont donc pas fait l'objet d'une étude détaillée.

1. Lorsque le pH de départ est inférieur à 9, le milieu s'acidifie à mesure que la monochloramine se dégrade et on observe la formation simultanée de dichloramine NHCl_2 , d'ions chlorure et d'ions ammonium.

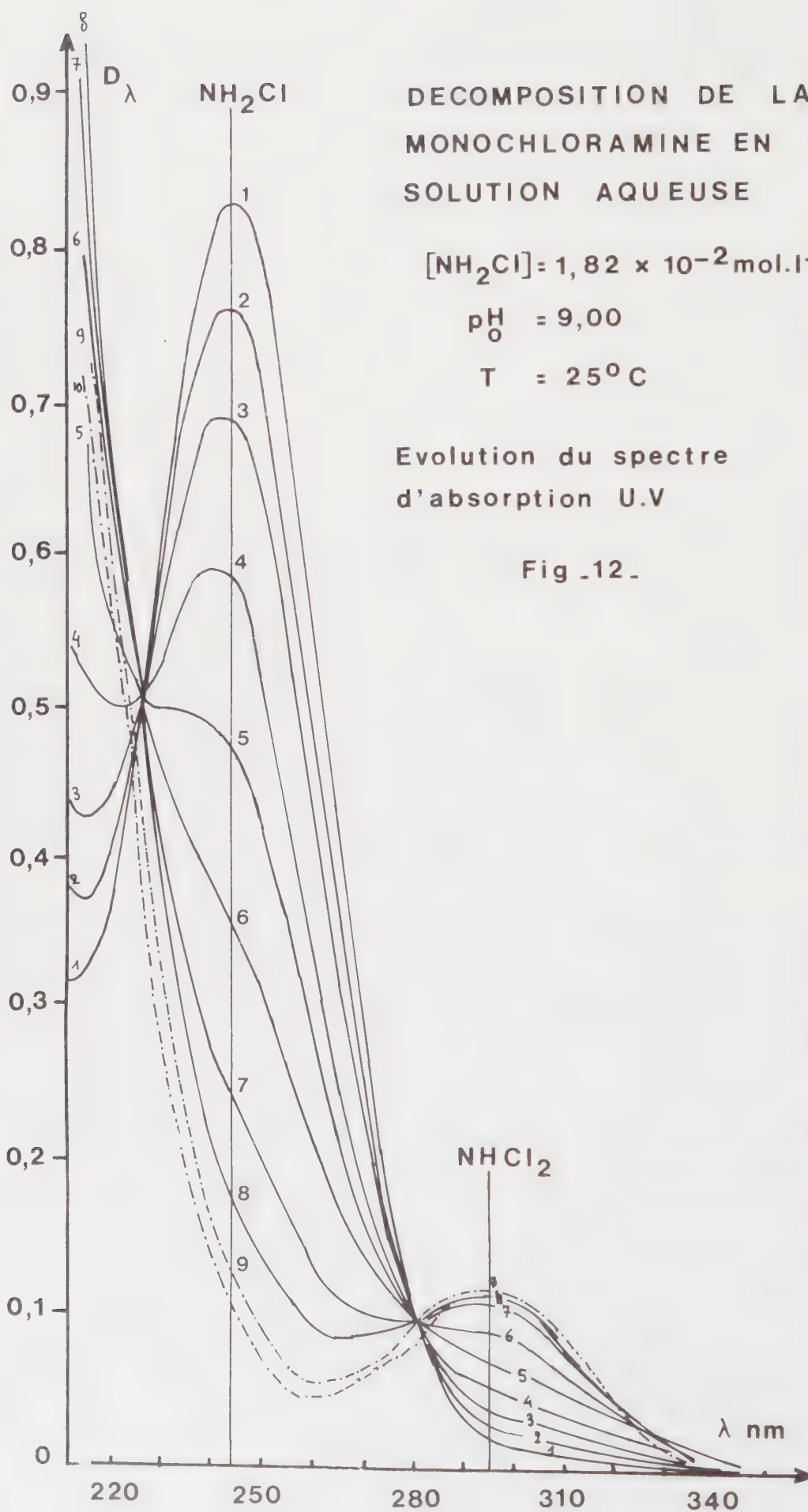
La figure 12 montre l'évolution en fonction du temps du spectre d'absorption UV d'une solution titrant $1,82 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. et de pH initial 9. La réaction se déroule en deux étapes :

- * d'abord, il y a formation de dichloramine ; toutes les courbes (traits pleins) passent par deux points isosbestiques ;
- * la seconde étape correspond à la décomposition de la dichloramine. La bande à 295 nm, caractéristique de NH_2Cl , diminue et les courbes (traits interrompus) ne passent plus par les points isosbestiques.

La figure 13 représente l'évolution des concentrations en NH_2Cl , NHCl_2 et le pH en fonction du temps ; elle indique que la monochloramine se dégrade suivant le bilan :



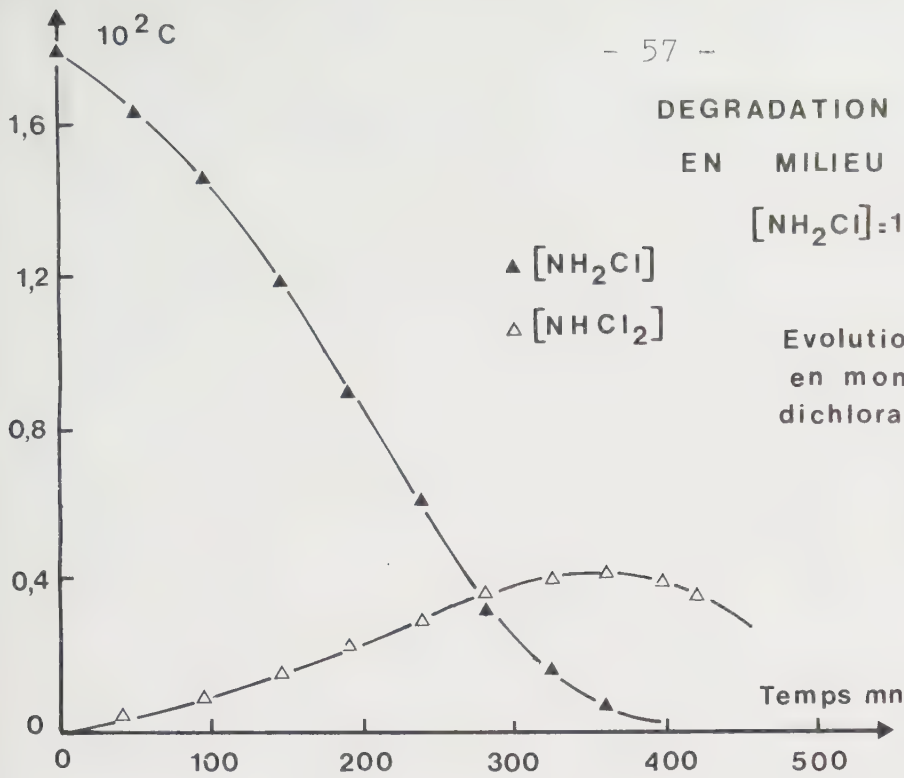
Il est difficile, à partir de ce résultat, d'équilibrer une équation globale. Les réactions élémentaires susceptibles d'intervenir sont des réactions d'oxydo-réduction et on peut



DEGRADATION DE LA MONOCHLORAMINE
EN MILIEU FAIBLEMENT BASIQUE

$[\text{NH}_2\text{Cl}] : 1,82 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

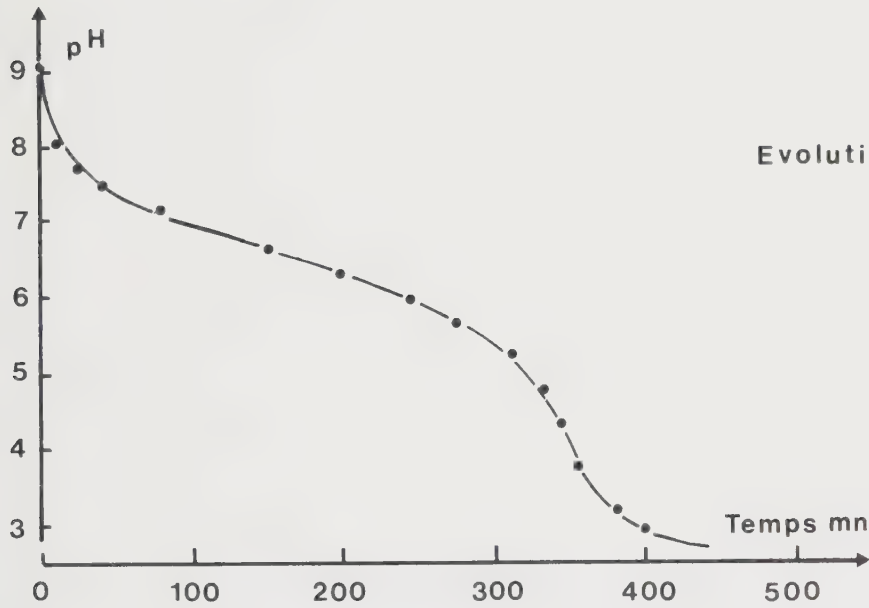
- Fig 13a -



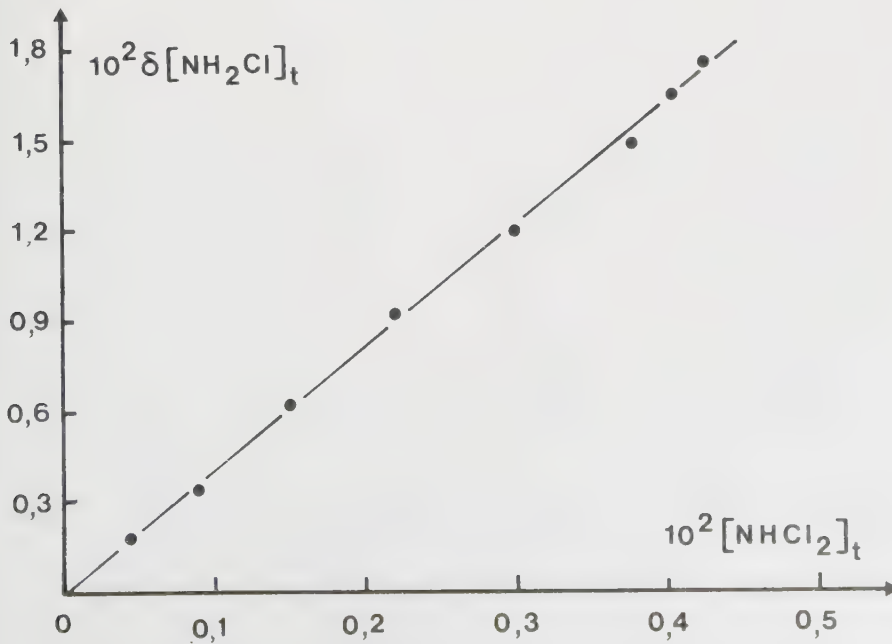
Evolution des concentrations
en monochloramine et
dichloramine en fonction du
temps

- Fig 13b -

Evolution du pH en fonction
du temps



- Fig 13c -



penser, dans ces conditions, à :

a/ une dismutation de NH_2Cl avec formation d'azote et d' NH_3



b/ une dismutation de NH_2Cl avec formation de NHCl_2 et d' NH_3



c/ une dismutation de NHCl_2



2. En milieu très acide, l'étude a été effectuée par CHAPIN (95). Les réactions de décomposition seraient les suivantes :



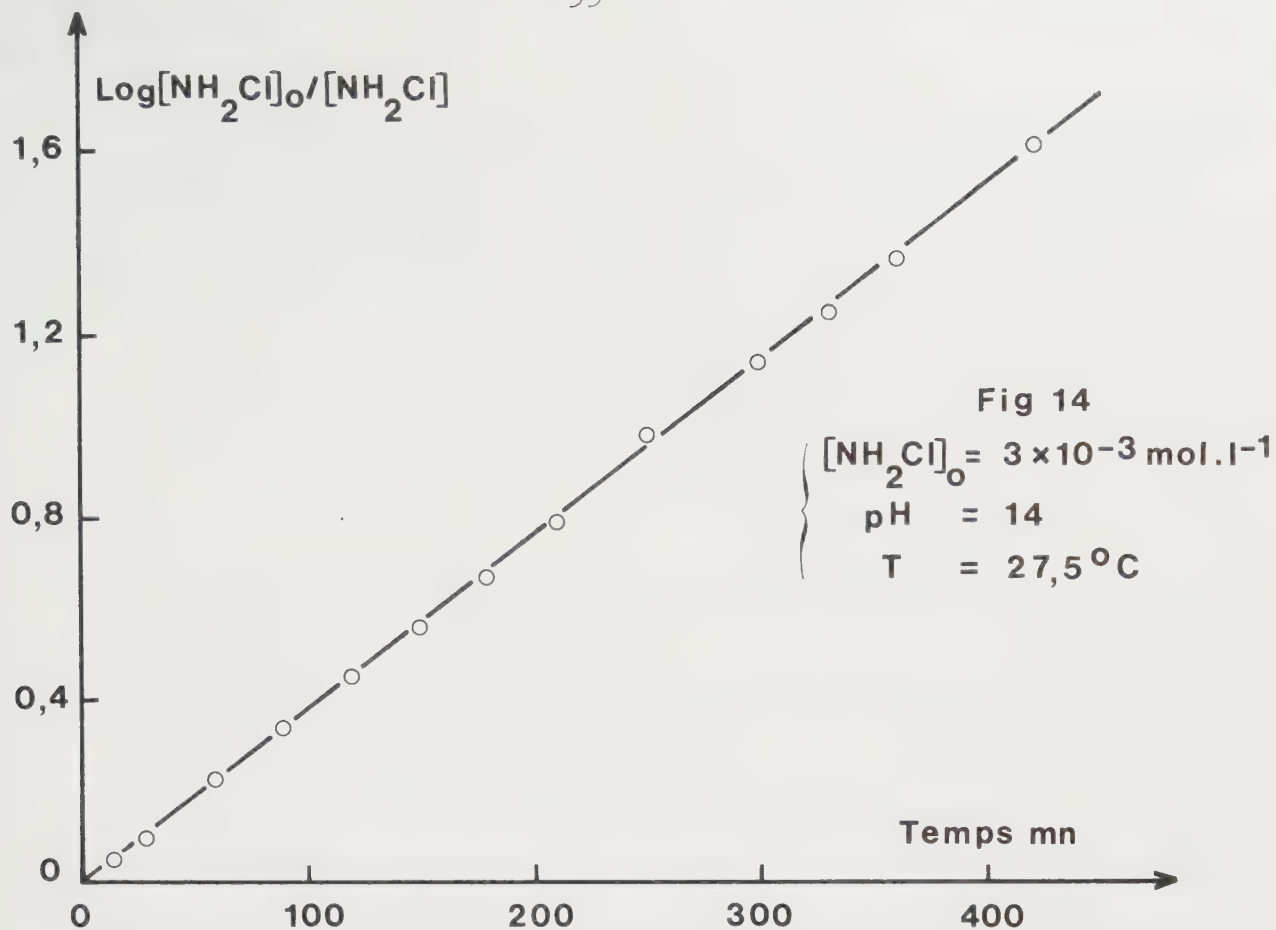
Enfin, le chlorure d'azote, en solution aqueuse, se décompose à son tour suivant la réaction (96) :



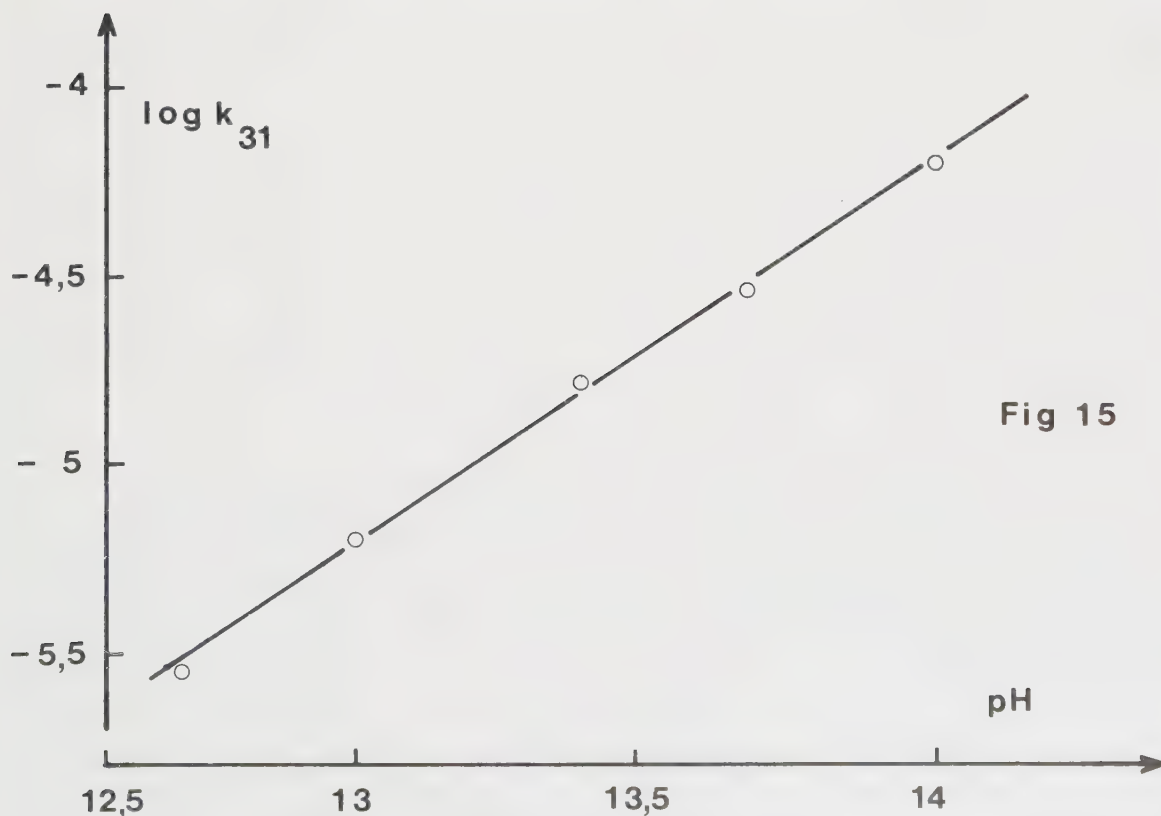
3. En milieu de $\text{pH} > 12$, la cinétique a été effectuée à $27,5^\circ\text{C}$ entre $\text{pH } 12,7$ et $\text{pH } 14$, pour une concentration en monochloramine égale à $3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

* Pour les différentes valeurs du pH , la réaction est du premier ordre par rapport à la monochloramine et la courbe exprimant le logarithme de la densité optique en fonction du temps est linéaire (figure 14, Tableau A1)

$$\text{Log } \frac{D_o}{D_t} = \text{Log } \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}]_o}{[\text{NH}_2\text{Cl}]_t} = k_3 t$$



Détermination de l'ordre par rapport à la monochloramine et de la constante de vitesse k_{31}



Etude en fonction du pH (effet catalytique des ions OH^-)

* La constante k_{31} varie avec la concentration en soude du milieu. Pour définir l'ordre partiel par rapport à OH^- , il suffit de remarquer que la courbe exprimant la variation de $\log k_{31}$ en fonction du pH est linéaire et de pente unité (figure 15)

$$\log k_{31} = \log k_{30} + \log k_e + \text{pH}$$

où k_e est le produit ionique de l'eau, c'est à dire :

$$k_{31} = k_{30} [\text{OH}^-]$$

avec $k_{30} = 63 \cdot 10^{-6} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $T = 27,5^\circ\text{C}$

Les résultats numériques sont présentés dans le Tableau XIV.

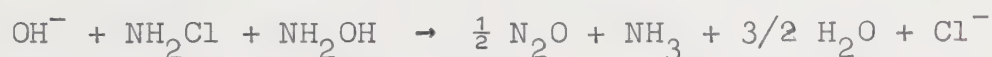
TABLEAU XIV
CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE LA MONOCHLORAMINE
EN MILIEU BASIQUE
 $(\text{NH}_2\text{Cl})_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ $T = 27,5^\circ\text{C}$

[NaOH] (mol.l ⁻¹)	pH	10 ⁶ k ₃₁ (s ⁻¹)	log ₁₀ k ₃₁
0,05	12,70	2,8	- 5,55
0,10	13,00	6,2	- 5,20
0,25	13,40	16	- 4,795
0,50	13,70	29	- 4,54
1,00	14,00	63	- 4,20

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par ANBAR et YAGIL (97) qui ont étudié la réaction en milieu très basique jusqu'à une concentration de 12 mol.l^{-1} en soude. Ces auteurs montrent qu'il y a substitution de OH^- à Cl^- avec formation d'hydroxylamine



En milieu très basique, l'hydroxylamine formée réagirait avec la monochloramine pour donner de l'oxyde azoteux N_2O ou, suivant d'autres auteurs (98), se décomposerait pour libérer de l'azote :



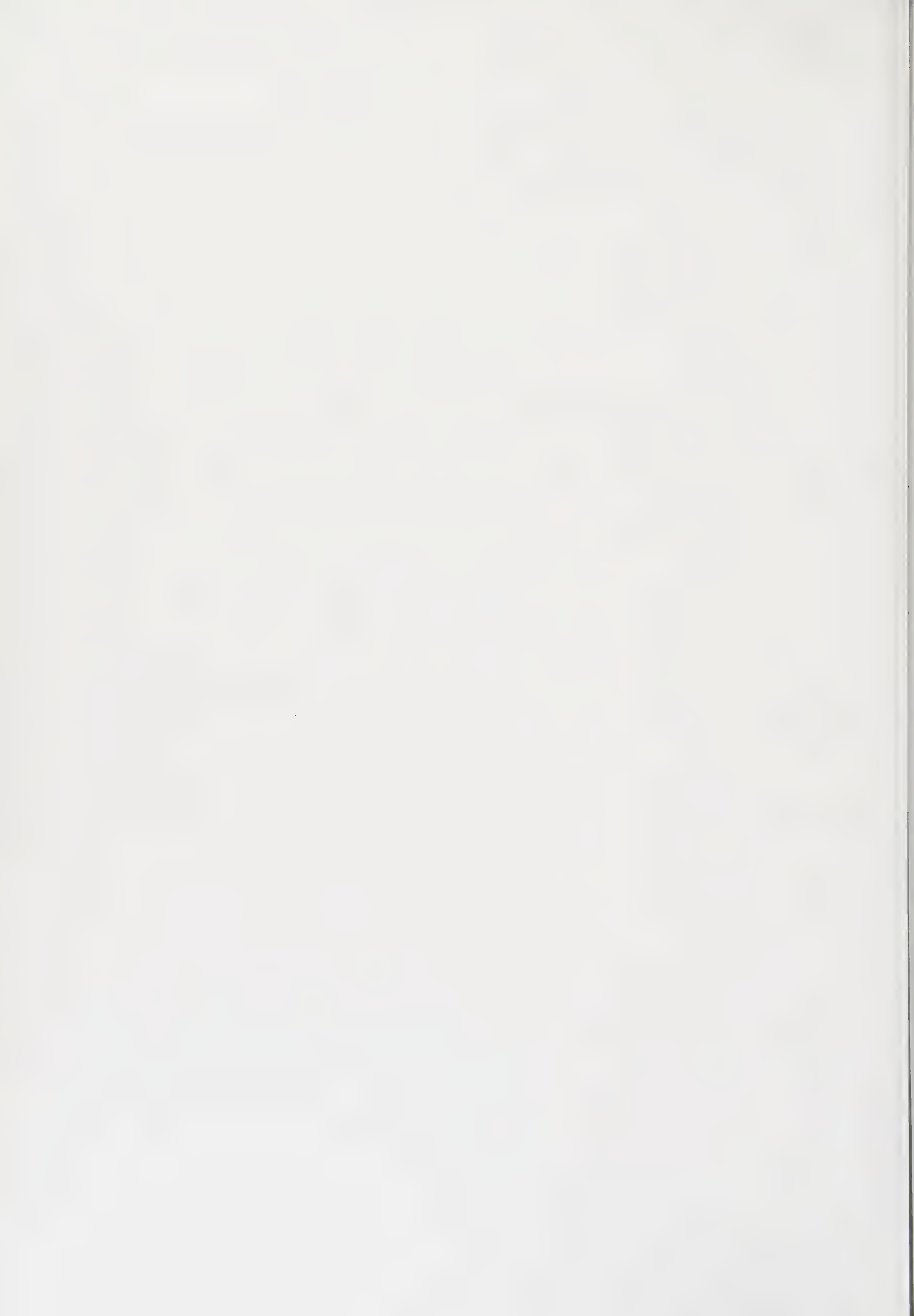
II.3. Domaine de stabilité des chloramines en fonction du pH

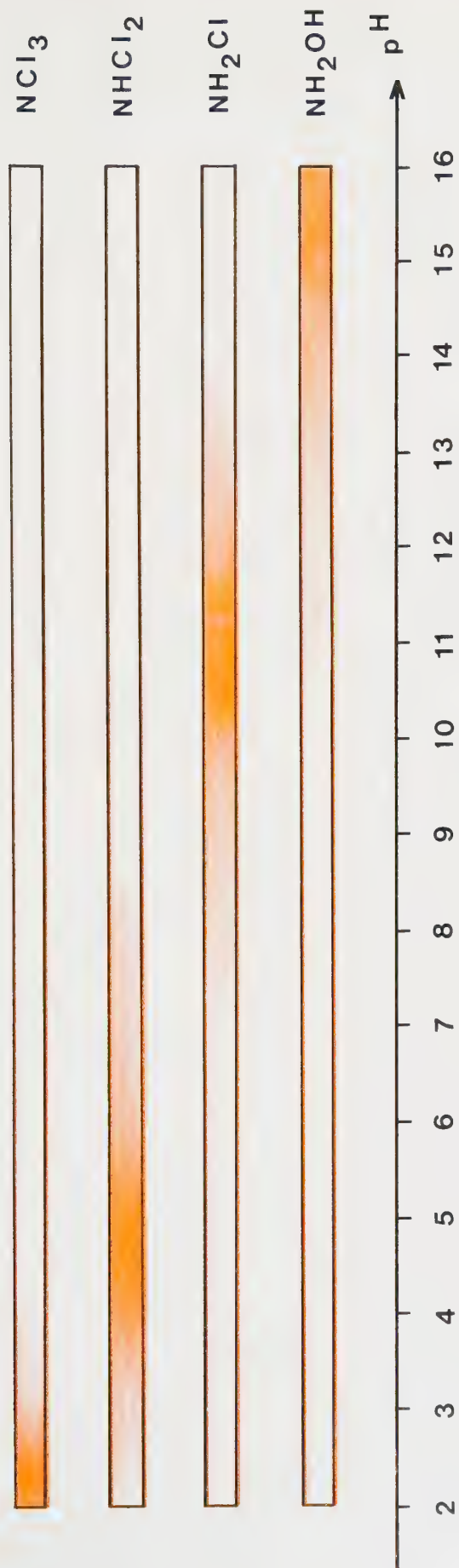
La stabilité des chloramines est présentée en fonction du pH dans la figure 16 :

- $pH < 3$ limite le domaine d'existence de NCl_3 ,
- $3 < pH < 5$ celui de la dichloramine,
- $9 < pH < 12$ celui de la monochloramine.

Au-delà de pH 12, nous avons transformation progressive en hydroxylamine et d'autant plus vite que le milieu est plus basique.

En résumé, le domaine de stabilité de la monochloramine se trouve situé sur une plage étroite de pH centrée autour de 10,5.





DOMAINES DE STABILITE DES CHLORAMINES
EN FONCTION DU pH

- Fig 16 -



C H A P I T R E I V

CINETIQUE DE FORMATION ET
DE DEGRADATION DE L'HYDRAZINE

La réaction de formation de l'hydrazine par action de la monochloramine sur l'ammoniaque a été étudiée par ANBAR et YAGIL (99) mais les résultats de ces auteurs sont fragmentaires et manquent de cohérence.

Nous avons donc repris ce travail, à la température 27,5°C en examinant, de façon plus particulière, l'influence du pH.

Nous avons étudié également, en fonction de la température, du pH et des concentrations, la réaction d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine qui joue un rôle important dans la synthèse de l'hydrazine. Quelques essais ponctuels, effectués également par ANBAR et YAGIL, conduisaient, en l'absence de gélatine, à des résultats incohérents et non reproductibles (par exemple, le demi-temps de réaction variait de quelques secondes à plusieurs heures dans les mêmes conditions expérimentales).

I - METHODES EXPERIMENTALES

L'étude cinétique de la formation et de la dégradation de l'hydrazine a été effectuée par spectrophotométrie UV en utilisant un dispositif expérimental représenté dans la figure 17.

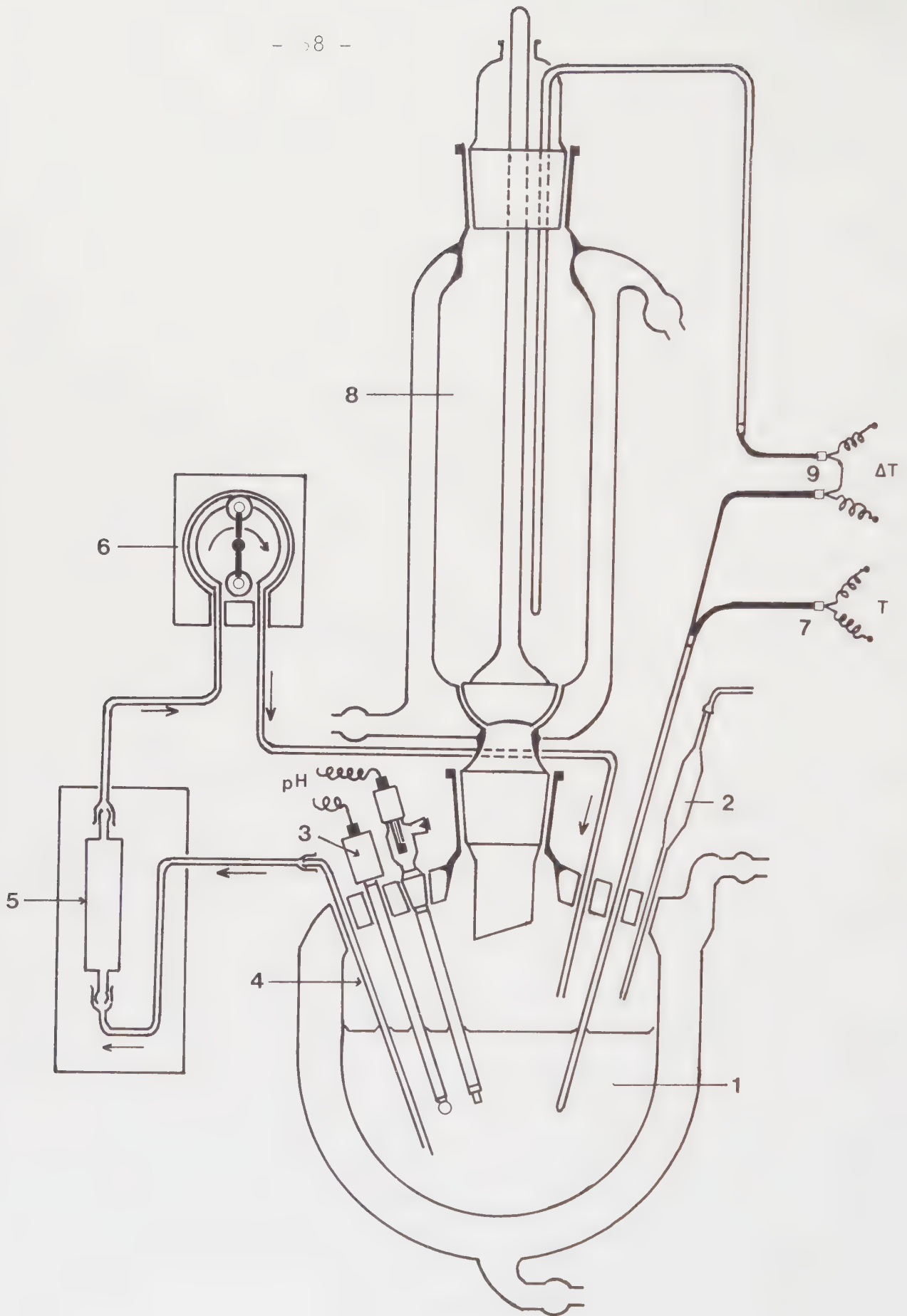
Il diffère de celui employé dans les études sur la monochloramine (figure 11) par l'addition d'une enceinte cylindrique⁽⁸⁾ à double paroi contenant un deuxième réactif. Celle-ci comporte, à sa base, une ouverture de 17 mm de diamètre obturée par un clapet rodé hémisphérique, solidaire d'une tige de verre de commande. Ce dispositif permet de vider très rapidement l'ampoule (moins d'une seconde pour 200 ml).

Un thermocouple différentiel⁽⁹⁾ permet d'ajuster l'écart de température entre les deux réactifs de façon qu'après mélange la température dans le réacteur⁽¹⁾ ne change pas.

Protocole d'une mesure

Un réactif (ammoniaque ou hydrazine suivant le cas) est introduit dans le réacteur⁽¹⁾. On attend que l'équilibre thermique soit atteint (20 minutes environ à 25°C).

Dans cet intervalle de temps, la solution étherée de monochloramine titrant $0,6 \text{ mol.l}^{-1}$ est reprise par 100 ml d'eau bidistillée, puis agitée vigoureusement dans une ampoule à décanter. Dès que l'équilibre des phases est atteint, la solution aqueuse de monochloramine saturée en éther est séparée, partiellement évaporée sous pression réduite (30 torr) de façon à chasser l'éther et l'ammoniaque et dosée par spectrophotométrie UV. Un volume calculé de cette solution (20 à 25 ml), mesuré au moyen d'une burette, est versé dans une fiole jaugée de 200 ml contenant préalablement une solution tampon ou de la soude à la température de la réaction. Cette précaution évite une dégradation partielle de



DISPOSITIF EXPERIMENTAL

la monochloramine en réduisant le temps de séjour nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique. Cette solution de monochloramine est alors introduite dans l'enceinte supérieure du réacteur ; sa température est, en général, de un degré environ inférieure à la température du bain thermostatique.

La mesure commence 20 secondes environ après le mélange des deux réactifs. Des prélèvements sont effectués, pour le dosage de l'hydrazine, à intervalles de temps réguliers. La prise d'essai (2 à 5 ml) est introduite dans une fiole jaugée de 50 ml contenant préalablement le réactif au paradiméthylaminobenzaldéhyde.

II - REACTION DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

II.1. Ordres partiels

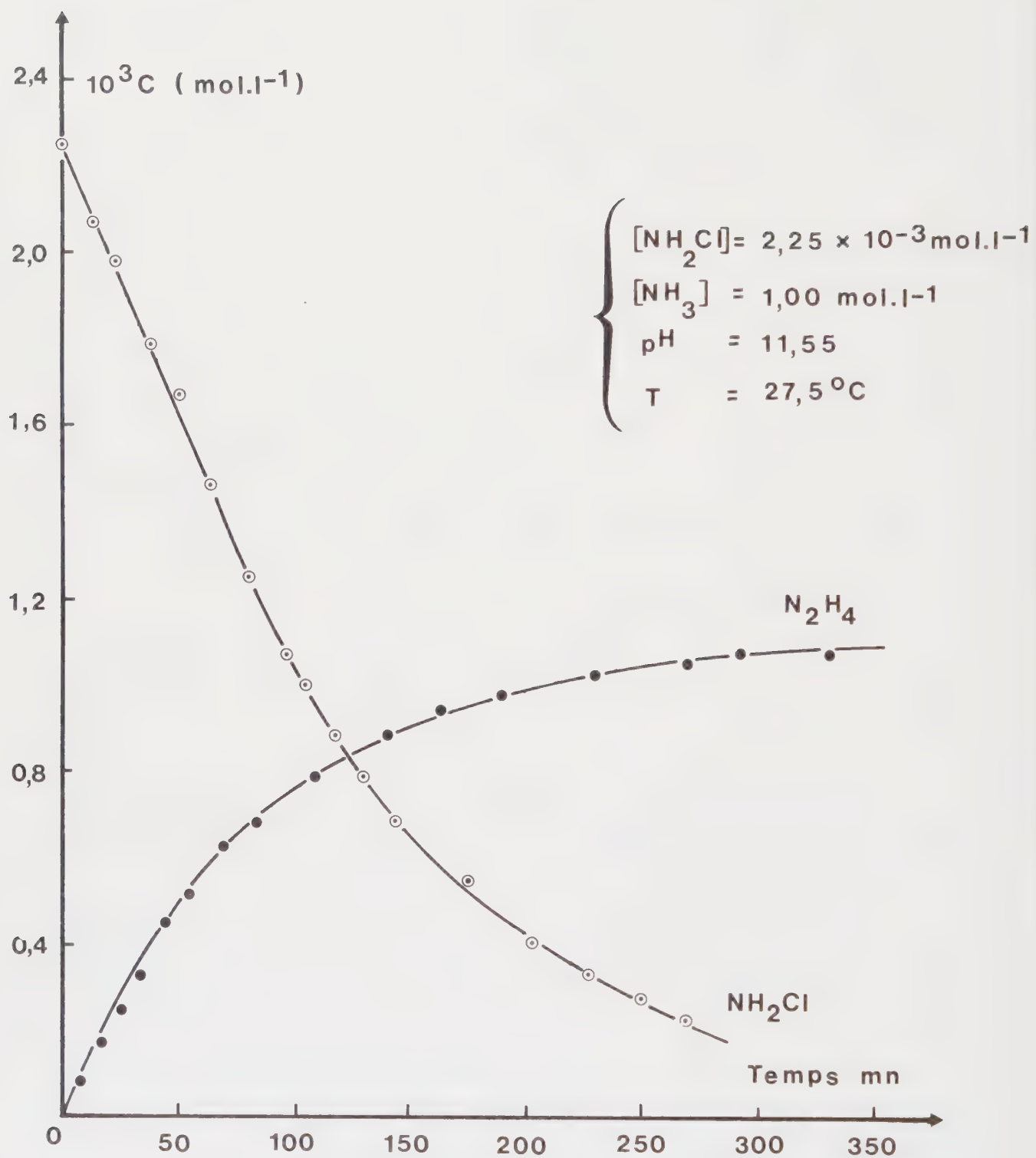
Les mesures d'ANBAR et YAGIL avaient montré que les ordres partiels, par rapport à NH_2Cl et NH_3 , étaient égaux à l'unité.

Nous n'avons repris l'étude que pour la monochloramine car les résultats obtenus confirment tout à fait ceux des auteurs précédents.

La mesure a été conduite à pH 11,55 pour une concentration en monochloramine égale à $2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en présence d'un excès d'ammoniaque (1 mol.l^{-1}).

La figure 18 représente l'évolution comparée des concentrations de NH_2Cl et N_2H_4 en fonction du temps. Les résultats sont donnés dans le Tableau A2, présenté en Annexe.

La courbe exprimant le logarithme de la concentration en monochloramine en fonction du temps est linéaire pour $t < 50 \text{ mn}$ (figure 19_a).



CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE
 Evolution des concentrations en monochloramine
 et hydrazine en fonction du temps

On vérifie donc que la réaction est du premier ordre par rapport à la monochloramine :

$$[1] \quad d [\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = - k_{12} [\text{NH}_2\text{Cl}]$$

La déviation observée après 50mn prouve l'existence de réactions secondaires dont l'influence s'intensifie avec le degré d'avancement de la réaction.

La courbe 19_b, exprimant la concentration en hydrazine en fonction de la monochloramine consommée, est linéaire et de pente unité : la stoechiométrie dans les premiers instants de la réaction correspond à des proportions équimoléculaires des réactifs.

Après un certain temps, une partie de la monochloramine est consommée dans des réactions secondaires (décomposition spontanée ou action sur l'hydrazine) et le rendement réactionnel $[\text{N}_2\text{H}_4] \times 100 / ([\text{NH}_2\text{Cl}]_0 - [\text{NH}_2\text{Cl}])$, d'abord égal à 100 %, diminue pour tendre, dans la mesure considérée, vers 48 %.

A partir des résultats d'ANBAR et YAGIL, relatifs à NH_3 , on peut écrire la réaction :



et la vitesse est donnée par :

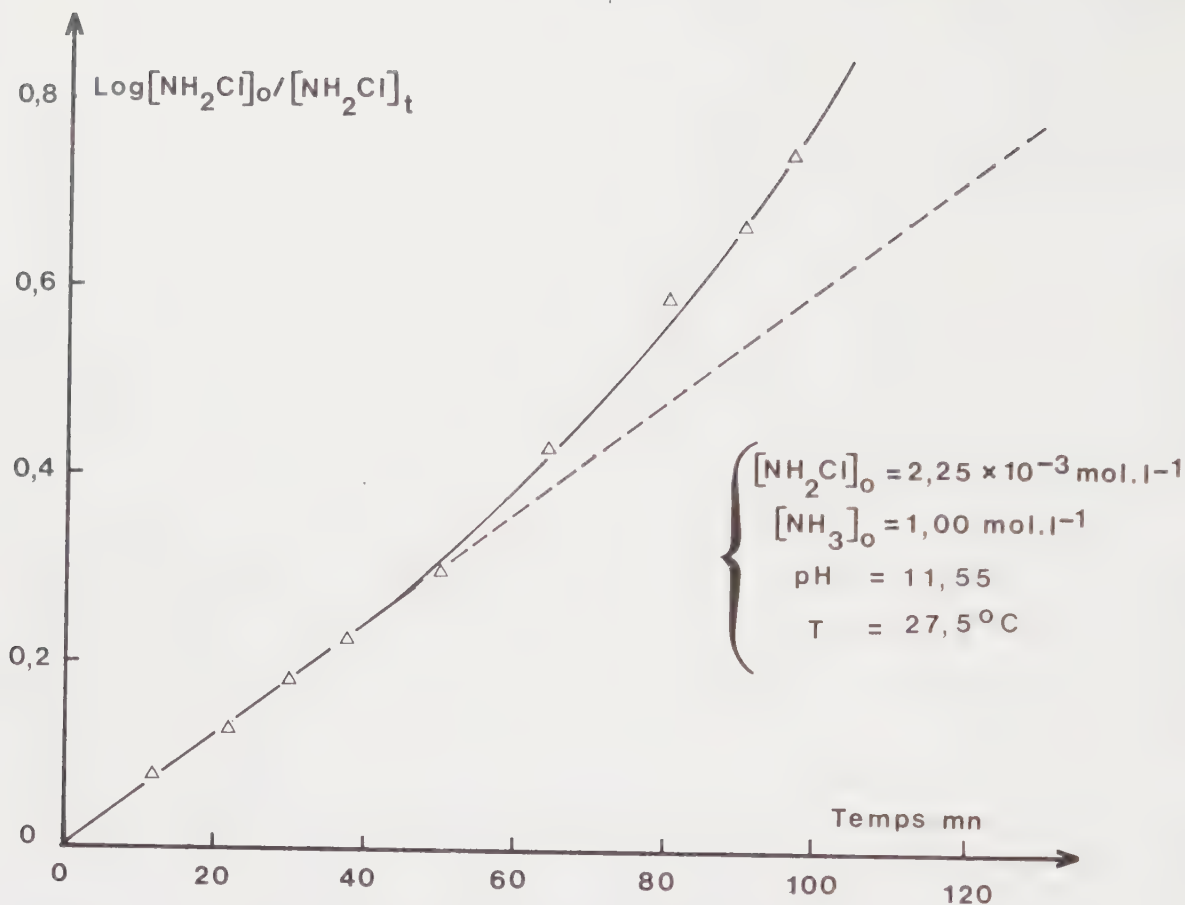
$$[2] \quad d [\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = - k_{11} [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3]$$

avec :

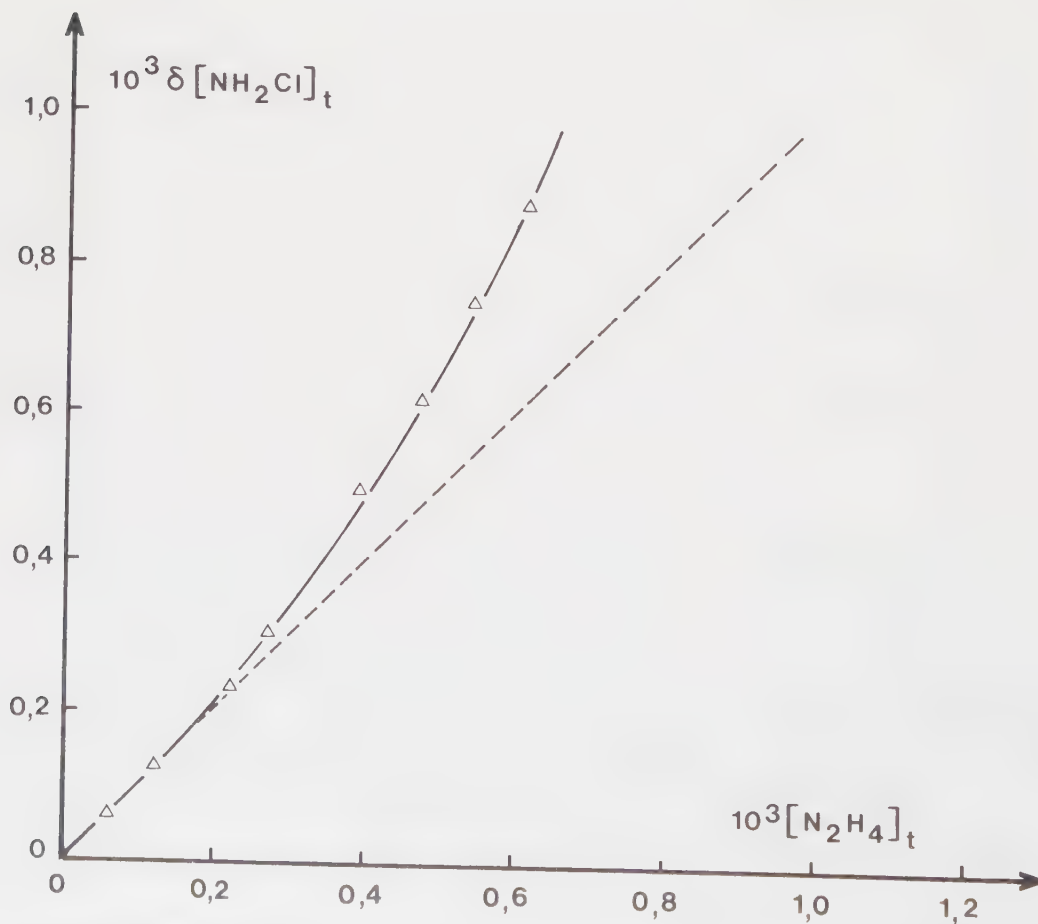
$$[3] \quad k_{12} = k_{11} \cdot [\text{NH}_3]$$

II.2. Influence du pH

Les mesures ont été effectuées à concentrations initiales constantes en NH_3 et NH_2Cl et pour des pH compris entre 11,55 et 14 (solution 1N en soude).



.Fig19a. Détermination de la constante de vitesse k_{12}



.Fig 19b. Stœchiométrie de la réaction entre NH_2Cl et N_2H_4
CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Le pH de départ a été fixé par addition de soude au mélange réactionnel.

Les résultats sont consignés dans les Tableaux A3 à A7, en Annexe, et dans le Tableau XV : ils montrent (figure 20) que la constante de vitesse de la réaction reste sensiblement constante jusqu'à pH 13 et augmente ensuite très rapidement. Il y a donc une catalyse par les ions OH^- .

Une augmentation du pH apparaît donc comme un facteur très favorable pour la formation d'hydrazine. Malheureusement, elle est également très favorable à la formation d'hydroxylamine par hydrolyse de la chloramine et NH_2OH ne réagit pas sur NH_3 pour donner de l'hydrazine.

Il faut donc tenir compte, dans l'étude cinétique, de la réaction de dégradation de NH_2Cl . On peut écrire :

$$[4] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = k_{12} [\text{NH}_2\text{Cl}] = (k_{11} [\text{NH}_3] + k_{30} [\text{OH}^-]) \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]$$

La constante bimoléculaire de formation de l'hydrazine k_{11} se déduit donc de la constante brute k_{12} . Elle est donnée par la relation :

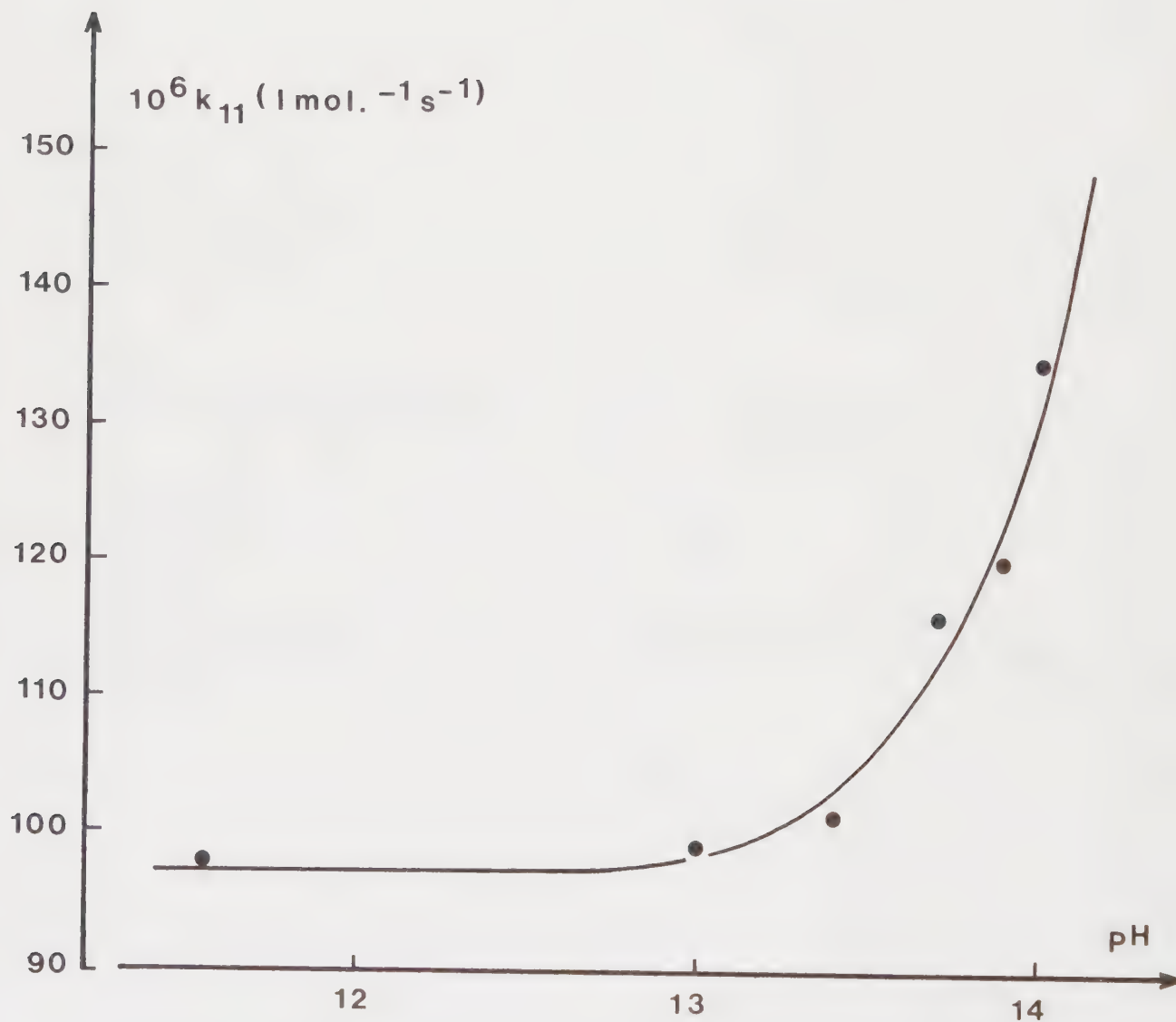
$$[5] \quad k_{11} = (k_{12} - k_{30} [\text{OH}^-]) / [\text{NH}_3]$$

Remarque

Les calculs ont été effectués sans tenir compte des coefficients d'activité. La force ionique du milieu n'est pas constante d'une mesure à l'autre mais les résultats restent néanmoins cohérents.

Une étude plus détaillée des phénomènes montre que la réaction secondaire la plus importante, au cours de la préparation de l'hydrazine, n'est pas l'hydrolyse de la monochloramine mais la réaction de l'hydrazine sur la monochloramine présente dans le milieu.

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1} \\ T = 27,5^\circ\text{C} \end{array} \right.$$



CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Evolution de la constante de vitesse k_{11} de formation en fonction du pH

Fig 20

TABLEAU XV

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

(Etude en fonction du pH)

$[\text{NH}_3] = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$

$T = 27,5^\circ\text{C}$

Concentrations initiales			Concentrations finales Hydrazine		Constantes de vitesse		
$[\text{NaOH}]$ (mol.l^{-1})	pH	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l^{-1})	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l^{-1})	Rendement N_2H_4 %	$10^6 k_{12}$ (s^{-1})	$10^6 k_{31}$ (s^{-1})	$10^6 k_{11}$ ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
0,0035	11,55	2,25	1,09	48	98	0,22	98
0,10	13,00	2,23	1,73	78	105	6,3	99
0,25	13,40	2,25	1,70	76	118	16	102
0,50	13,70	2,24	1,62	72	147	31,5	116
0,74	13,87	2,24	1,57	70	162	46	120
1,00	14,00	2,23	1,50	67	195	63	132

III - ETUDE DE LA REACTION CHLORAMINE-HYDRAZINE

Dans un premier temps, nous avons cherché à définir les ordres partiels par rapport aux réactifs et la stoechiométrie de la réaction.

III.1. Ordre partiel par rapport à la monochloramine

En présence d'un gros excès d'hydrazine et en milieu basique, la vitesse de dégradation de NH_2Cl peut s'écrire :

$$[6] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = k_{22} [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha + k_{30} [\text{OH}^-][\text{NH}_2\text{Cl}]$$

Dans les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude, cette relation se simplifie et peut s'écrire :

$$[7] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = k_{22} [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha$$

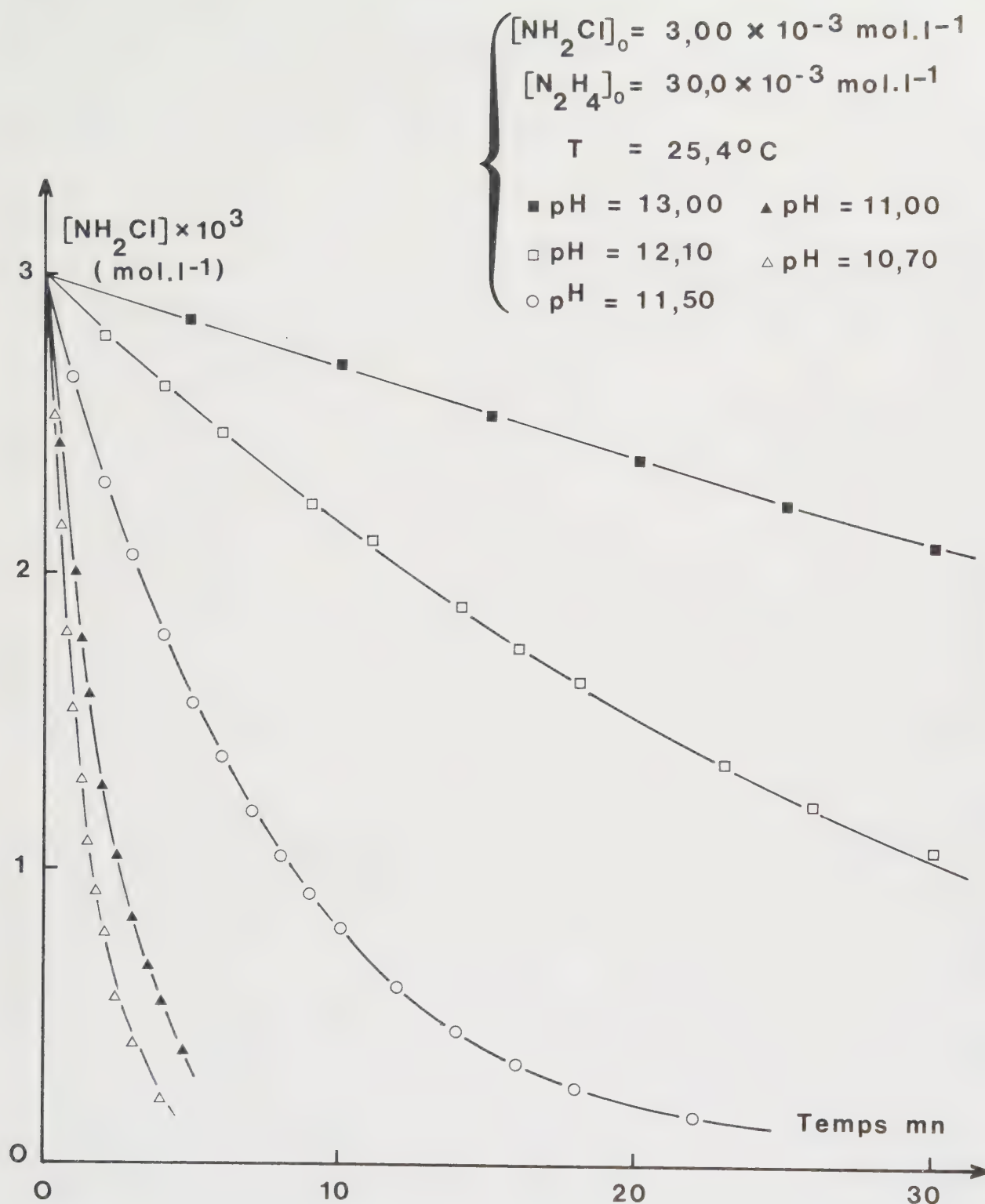
En effet, des essais systématiques ont montré que la vitesse d'hydrolyse de la monochloramine était négligeable vis-à-vis de celle de réaction sur l'hydrazine.

D'autre part, les formules précédentes ne tiennent pas compte des coefficients d'activité des réactifs.

La mesure est effectuée à 25,4°C pour des concentrations de $3.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en NH_2Cl et $90.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en hydrazine (Tableau A8 en annexe et figure 21).

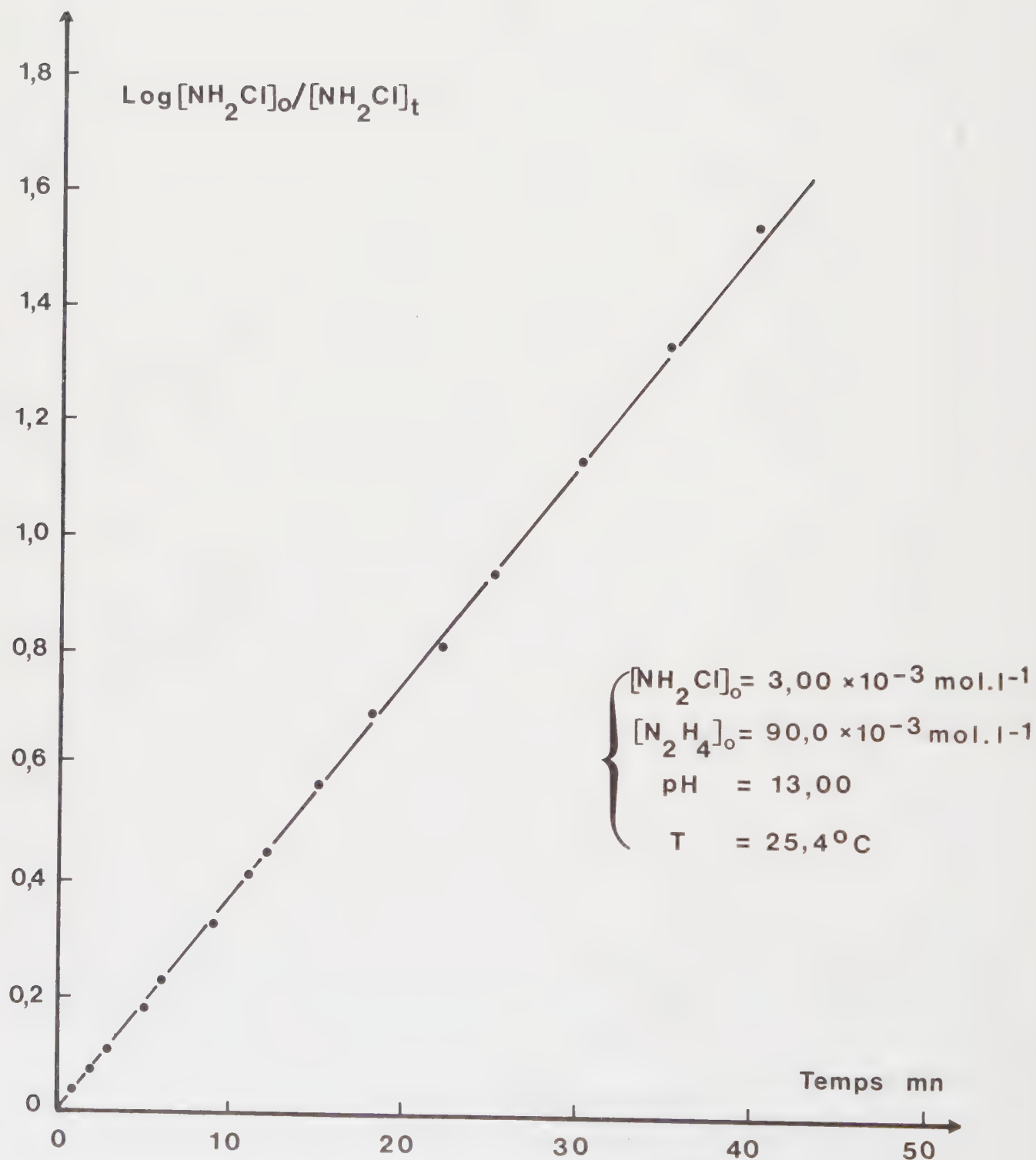
La courbe exprimant le logarithme de la concentration en monochloramine en fonction du temps est linéaire (figure 22), preuve que $\alpha = 1$. La réaction est du premier ordre en NH_2Cl .

Des mesures effectuées pour d'autres concentrations en hydrazine ($30, 60, 90.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) et pour d'autres valeurs du pH (10,7 à 13) conduisent au même résultat.



CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE
L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Etude en fonction du pH



CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE
L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Détermination de l'ordre partiel par rapport
à la monochloramine

- Fig 22 -

III.2. Ordre partiel par rapport à l'hydrazine

La vitesse de dégradation de la monochloramine, en présence d'hydrazine, peut maintenant s'écrire :

$$[8] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}] = k_{22} [\text{NH}_2\text{Cl}] = k_{21} [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4]^\beta$$

Pour déterminer β nous avons mesuré la constante k_{22} dans les mêmes conditions que précédemment mais pour différentes valeurs de la concentration en hydrazine.

On peut écrire si le rapport $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}]_0$ est suffisamment grand :

$$[9] \quad \text{Log } k_{22} = \text{Log } k_{21} + \beta \text{Log } [\text{N}_2\text{H}_4]$$

Les mesures effectuées à pH 11,5 et 13 (figures 23 et 24 et Tableau A9, en annexe) montrent que la courbe exprimant $\text{Log } k_{22}$ en fonction de $\text{Log } [\text{N}_2\text{H}_4]$ est une droite de pente $\beta = 1,02$. La réaction est donc du premier ordre par rapport à l'hydrazine.

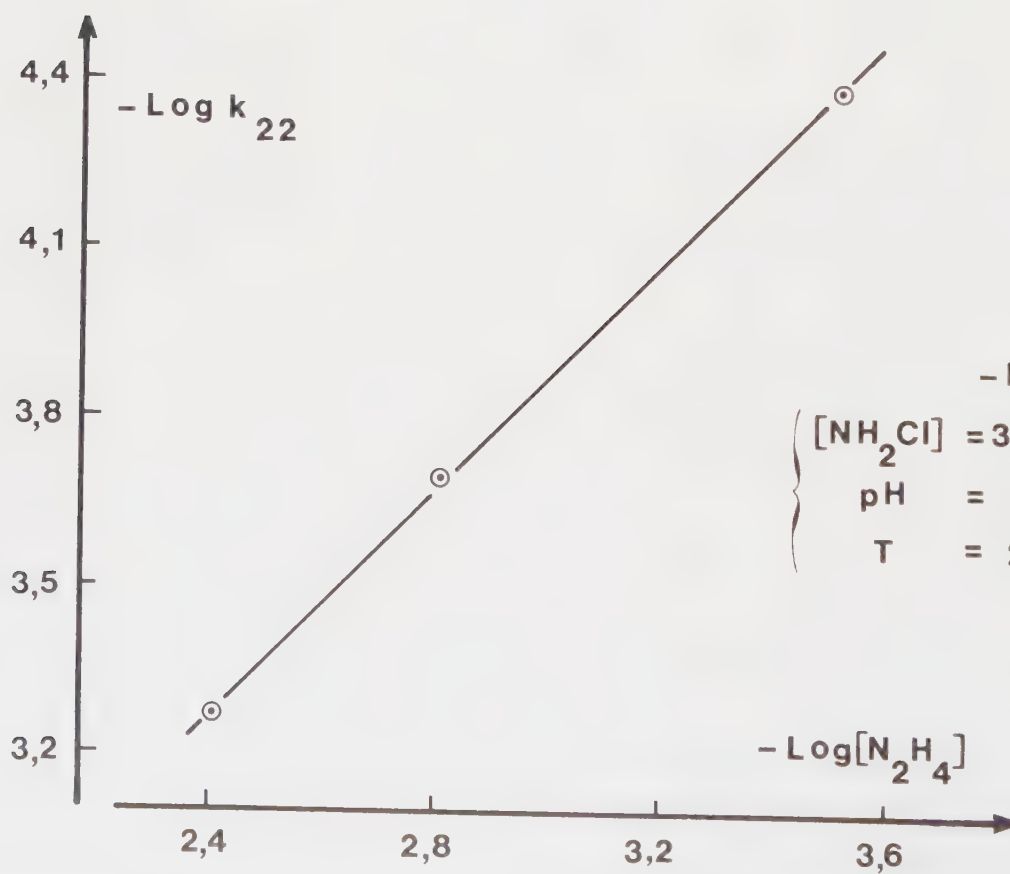
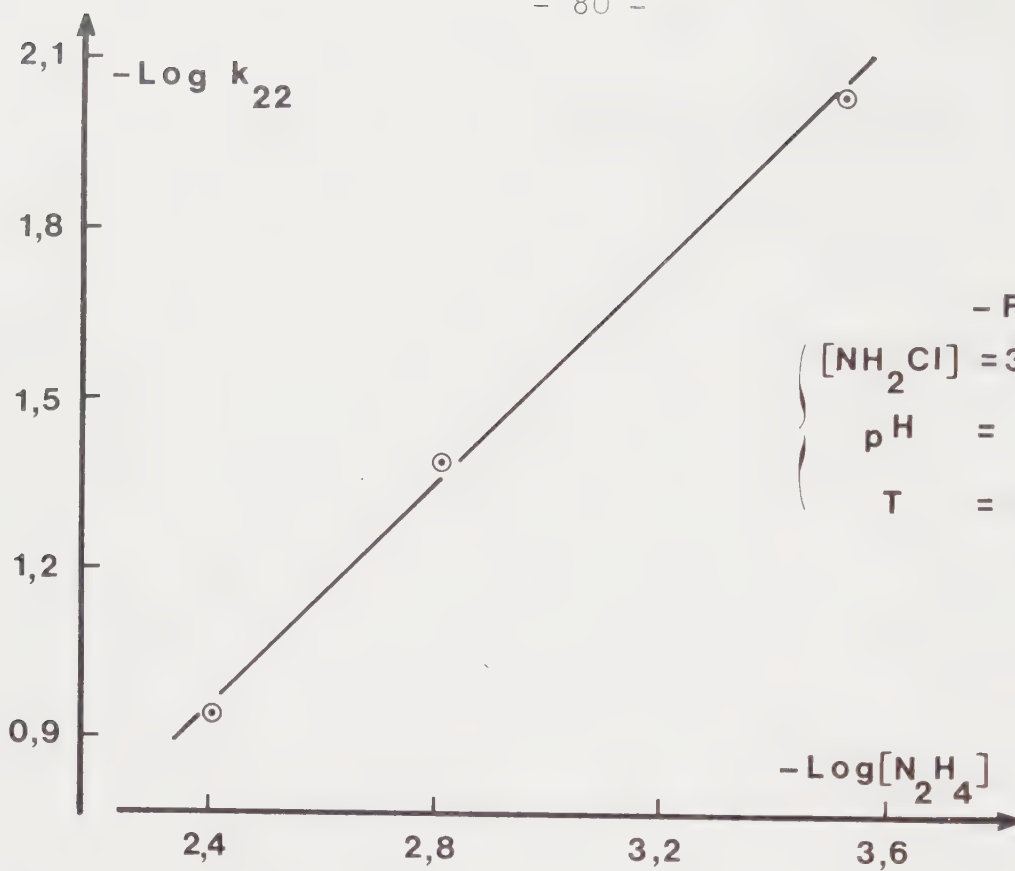
III.3. Influence du pH

Le Tableau XVI et les Tableaux A10 à A14, en annexe, regroupent les résultats obtenus pour des pH compris entre 10,7 et 14 (1 mol.l⁻¹ en soude).

TABLEAU XVI

CINETIQUE DE LA REACTION $\text{NH}_2\text{Cl} - \text{N}_2\text{H}_4$
ETUDE EN FONCTION DU pH T = 25,4°C

CONDITIONS INITIALES			k_{22} (mn ⁻¹)	k_{21} (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)
$[\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$[\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)	pH		
3,01x10 ⁻³	30,0x10 ⁻³	13,00	0,025	69,5.10 ⁻⁴
2,98x10 ⁻³	30,0x10 ⁻³	12,10	0,033	183.10 ⁻⁴
3,00x10 ⁻³	30,0x10 ⁻³	11,50	0,130	724.10 ⁻⁴
2,98x10 ⁻³	30,0x10 ⁻³	11,00	0,400	2220.10 ⁻⁴
3,00x10 ⁻³	30,0x10 ⁻³	10,70	0,670	3730.10 ⁻⁴



CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Détermination de l'ordre partiel par rapport
à l'hydrazine à $\text{pH} = 11,50$ et $\text{pH} = 13,00$.

Quel que soit le pH la réaction est du premier ordre par rapport à NH_2Cl et N_2H_4 .

En outre, la constante de vitesse k_{21} est fonction du pH comme le montre la figure 25. Deux domaines distincts peuvent être observés sur la courbe $k_{21} = f(\text{pH})$.

* En milieu très basique ($\text{pH} > 12,5$), la constante de vitesse de la réaction d'oxydation de l'hydrazine est pratiquement indépendante du pH.

* Pour un pH inférieur à 12,5, la vitesse de réaction augmente d'autant plus vite que le milieu est moins basique. Il y a catalyse par les ions H^+ et on peut admettre que la "constante" globale k_{21} est la somme de deux termes :

$$[10] \quad k_{21} = k_{20} + k'_{20} [\text{H}^+]^\gamma$$

Calcul empirique de γ , k_{20} et k'_{20}

Si la formule [10] est applicable à la cinétique d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine, le logarithme de la différence $k_{21} - k_{20}$ doit être proportionnel au pH et :

$$[11] \quad \log_{10} (k_{21} - k_{20}) = \log_{10} k'_{20} - \gamma \text{pH}$$

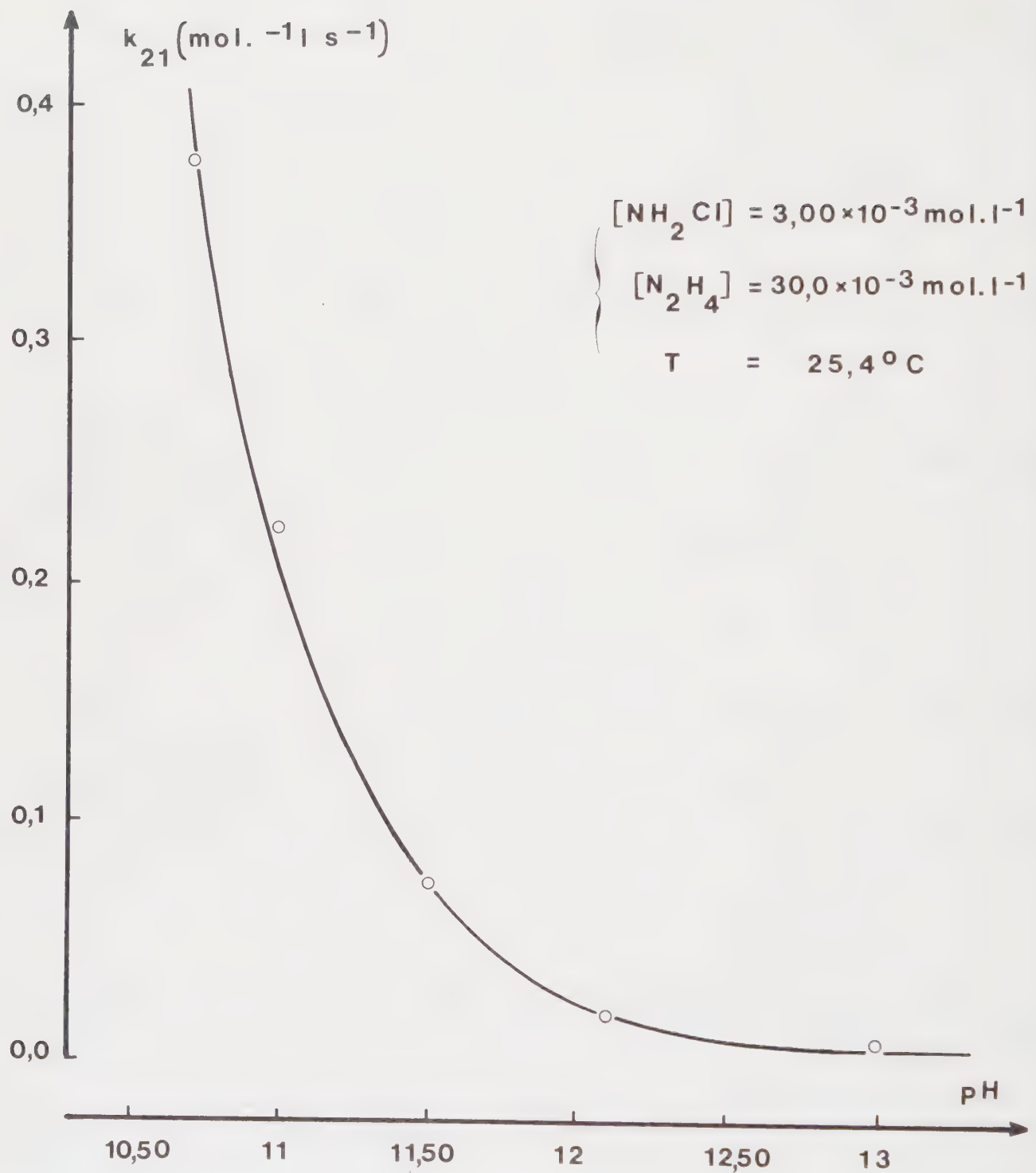
On ne connaît pas la constante k_{20} mais il est possible, par approximation successives, de rechercher la valeur qui rend la relation [11] linéaire.

Le résultat des calculs est présenté dans la figure 26. On obtient une droite de pente -1 lorsque $k_{20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et on peut écrire :

$$[12] \quad k_{21} = k_{20} + k'_{20} [\text{H}^+]$$

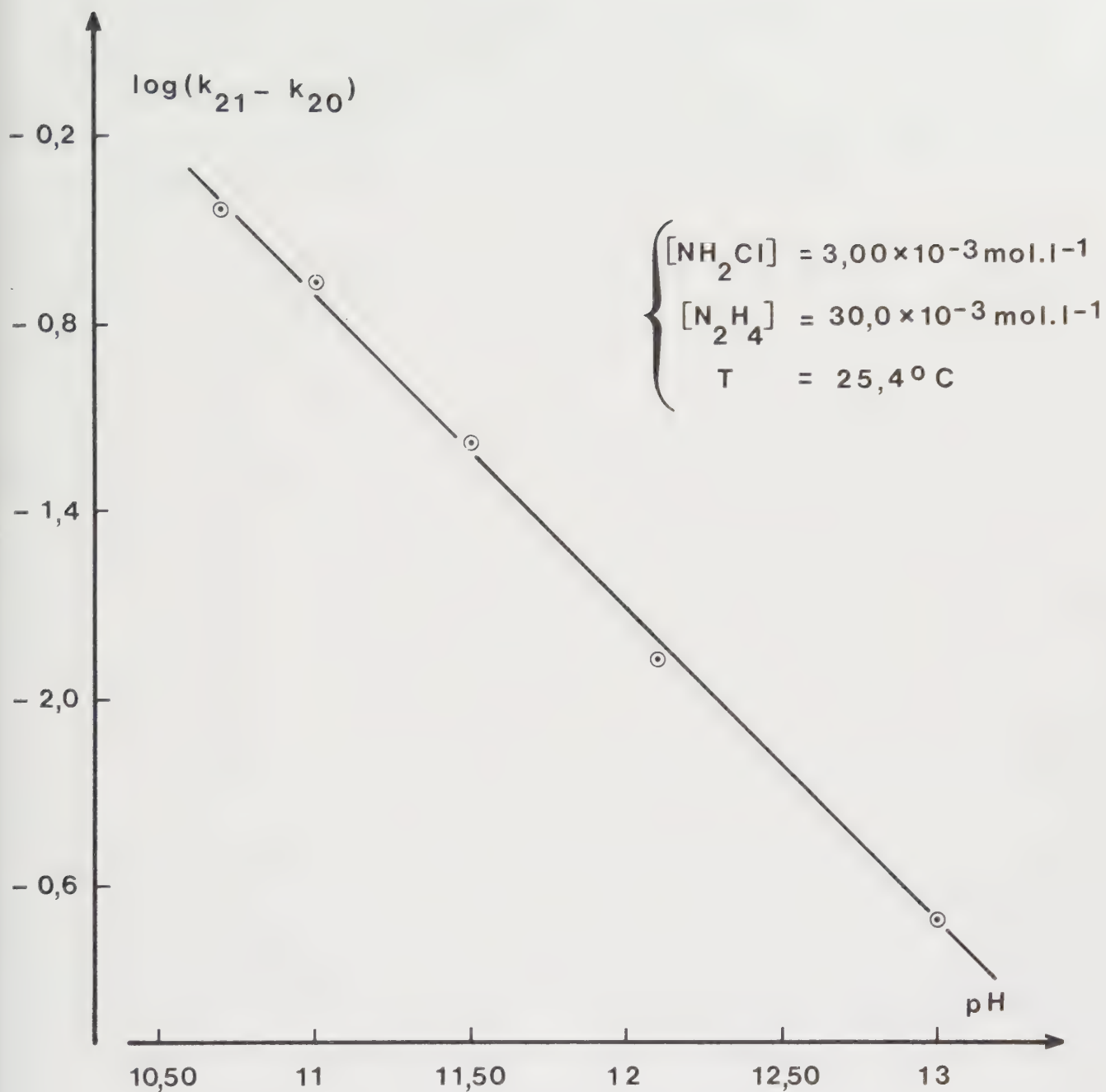
avec $k_{20} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$k'_{20} = 1,95 \cdot 10^{10} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$



CINETIQUE D'OXYDATION DE L'HYDRAZINE
PAR LA MONOCHLORAMINE

Evolution de la constante de vitesse k_{21} en
fonction du pH



CINETIQUE DE LA REACTION D'OXYDATION DE
L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Relation linéaire $\log(k_{21} - k_{20}) = \log k'_{20} - \gamma \text{pH}$

-Fig 26 -

III.4. Stoechiométrie de la réaction

Les mesures précédentes, effectuées avec un gros excès d'hydrazine et en milieu de pH fixé, ne permettent pas de vérifier la stoechiométrie de la réaction, les variations de la concentration en hydrazine étant trop faibles pour être suivies avec précision.

Nous avons donc recommencé les mesures en prenant des concentrations en réactifs de même ordre de grandeur et en ajoutant une petite quantité de soude pour limiter la vitesse de réaction initiale.

Les résultats expérimentaux obtenus pour les conditions initiales suivantes :

$$\begin{aligned}[\text{NH}_2\text{Cl}] &= 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\[\text{N}_2\text{H}_4] &= 0,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\[\text{NaOH}] &= 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ \text{pH} &= 11,02 \\ T &= 25,4^\circ\text{C}\end{aligned}$$

sont présentés dans le Tableau A15 et les figures 27 à 29.

On observe sur chacune des courbes un point d'inflexion caractéristique d'une réaction autocatalytique. En outre, le rapport des nombres de moles de monochloramine et d'hydrazine décomposées est constant au cours du temps et sensiblement égal à deux (figure 30).

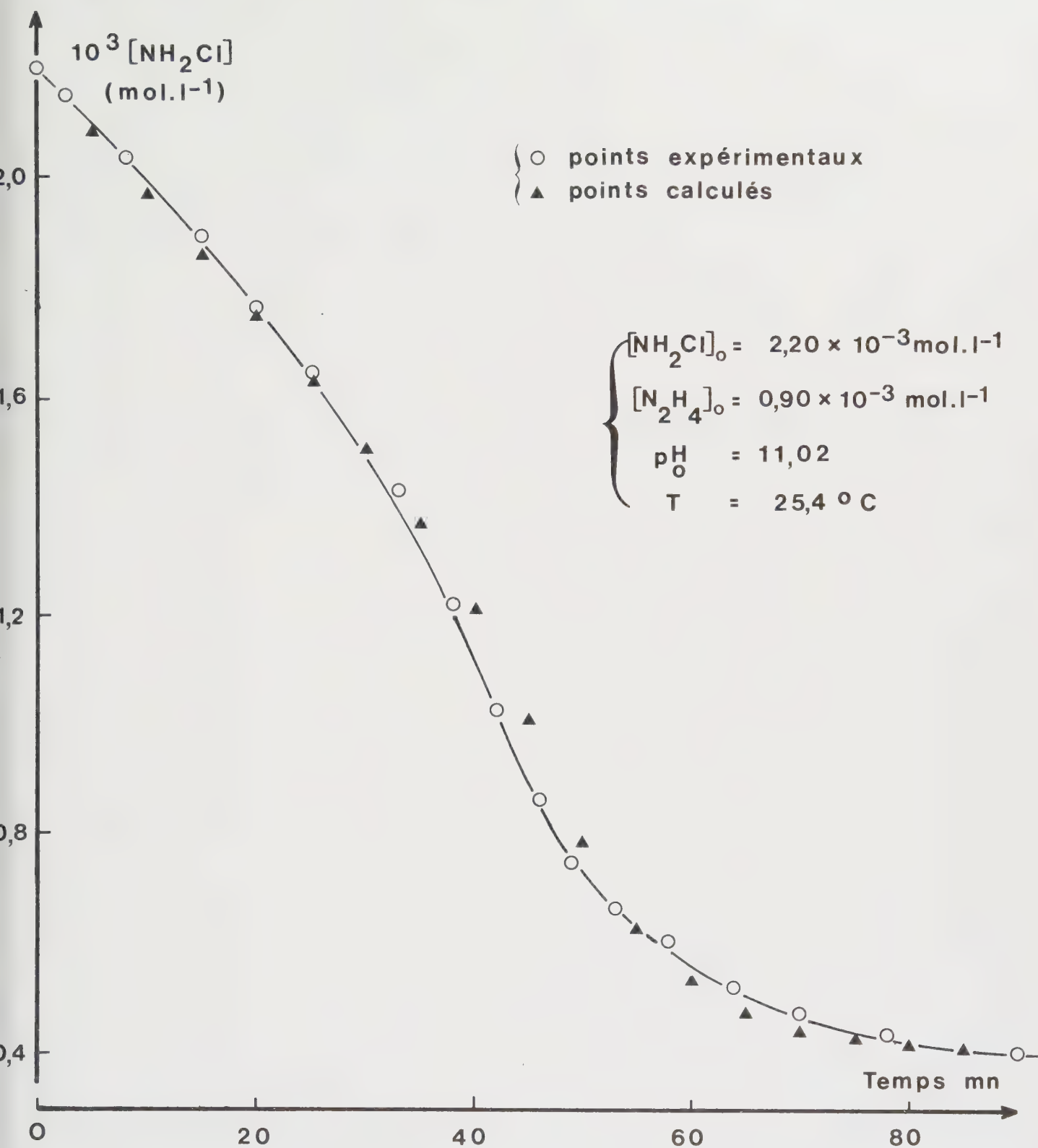
Le bilan réactionnel peut s'écrire :



et l'équation cinétique globale est exprimée par la relation :

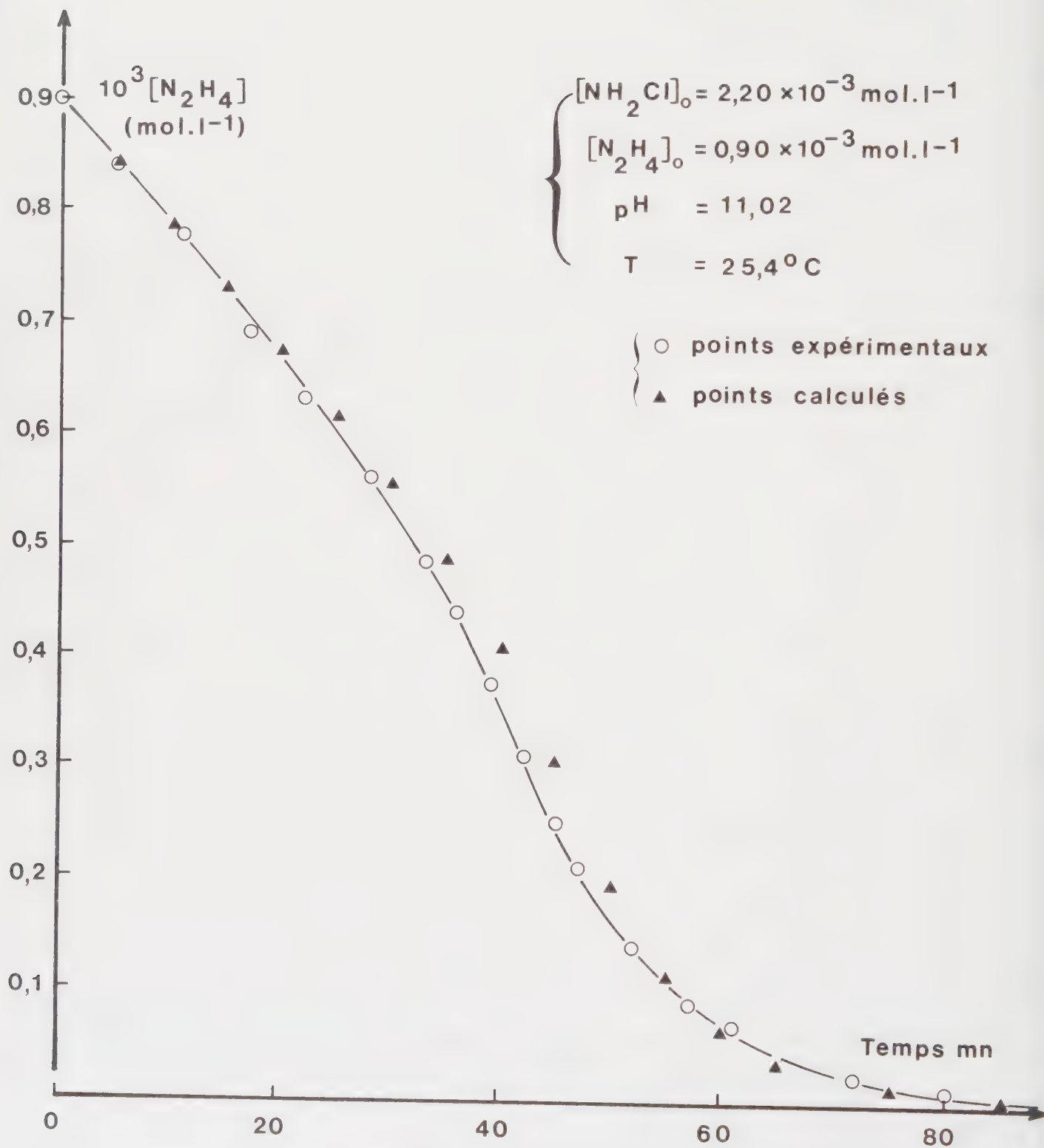
$$[13] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = (k_{10} + k'_{10} [\text{H}^+]) [\text{NH}_2\text{Cl}] [\text{N}_2\text{H}_4]$$

A titre de contrôle, nous avons cherché à retrouver par le calcul les courbes 27 à 29 exprimant les variations des concentrations et du pH en fonction du temps.



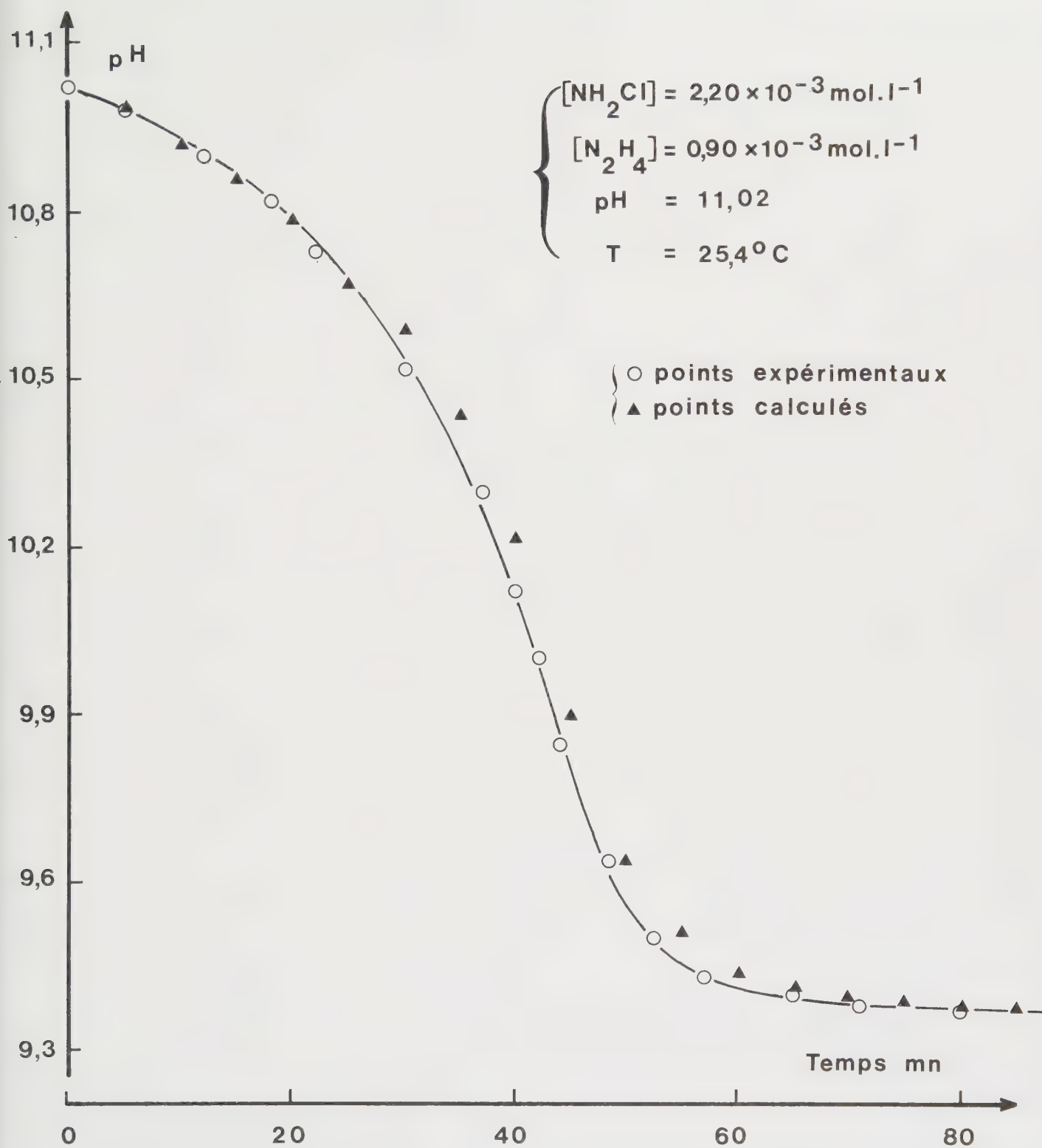
REACTION MONOCHLORAMINE - HYDRAZINE
AUTOCATALYTIQUE

Evolution de la concentration en monochloramine
en fonction du temps



REACTION MONOCHLORAMINE - HYDRAZINE
AUTOCATALYTIQUE

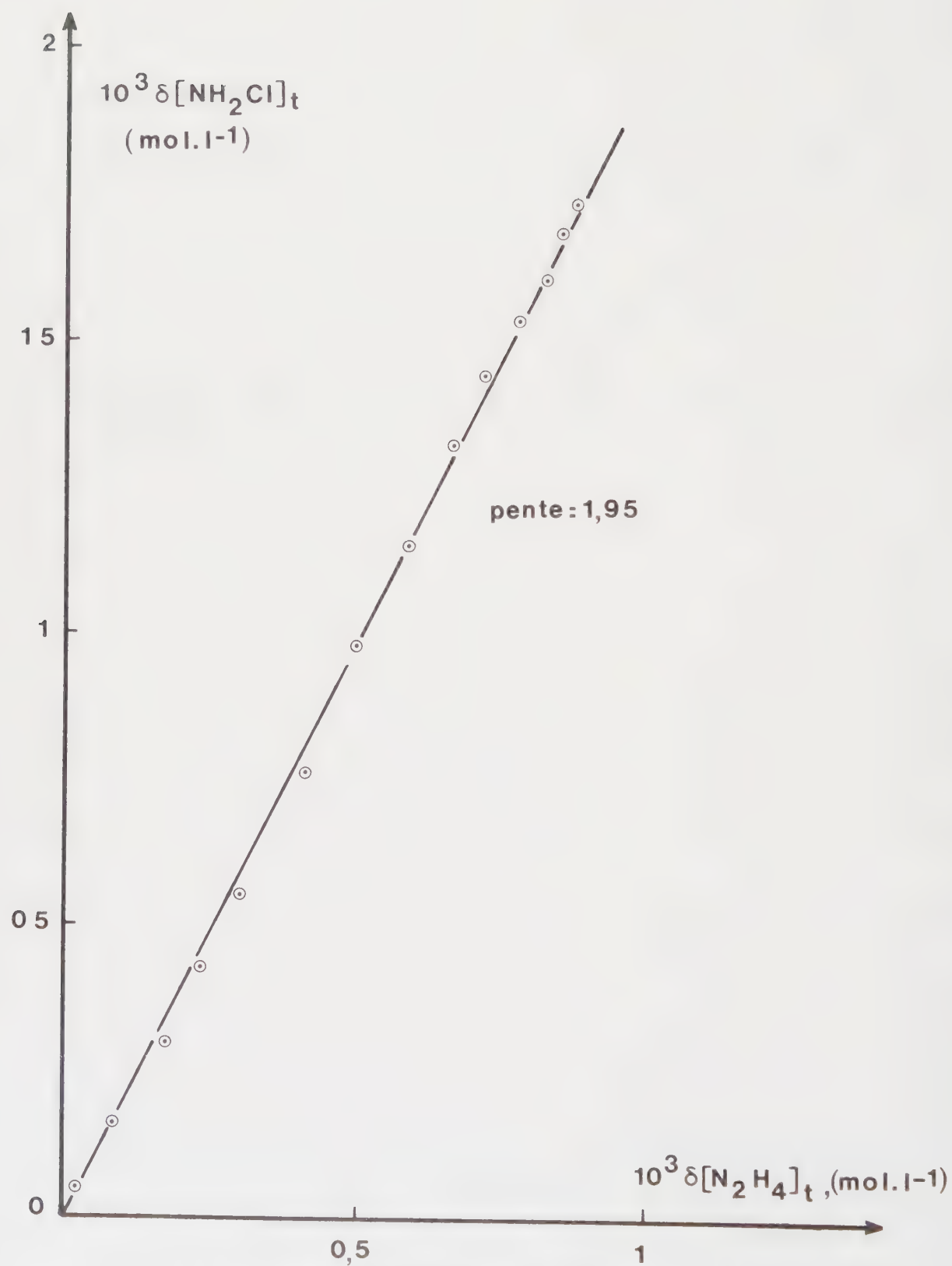
Evolution de la concentration en hydrazine
en fonction du temps



REACTION MONOCHLORAMINE - HYDRAZINE
AUTOCATALYTIQUE

Evolution du pH en fonction du temps

- Fig 28 -



REACTION MONOCHLORAMINE-HYDRAZINE
Détermination de la stœchiométrie

- Fig 30 -

III.5. Vérification de l'équation cinétique

Appelons a et b les concentrations initiales en hydrazine et monochloramine,

2x, la concentration en monochloramine qui s'est transformée à l'instant t,

c, la concentration initiale en soude.

A l'instant t, les concentrations en NH_2Cl et N_2H_4 ont pour valeurs :

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = b - 2x$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_{\text{global}} = a - x$$

et l'équation générale de la vitesse devient :

$$[14] \quad 2 \, dx/dt = (k_{20} + k'_{20} [\text{H}^+])(b - 2x)(a - x)$$

Pour intégrer cette relation, il faut exprimer $[\text{H}^+]$ en fonction de x et, pour cela, tenir compte des réactions d'ionisation de l'ammoniac et de l'hydrazine :



La concentration des ions H^+ est obtenue par la résolution du système d'équations traduisant :

* la conservation de l'ammoniac :

$$[15] \quad [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 2x$$

* la conservation de l'hydrazine :

$$[16] \quad [\text{N}_2\text{H}_4] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] + [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] = a - x$$

* la neutralité électrique :

$$[17] \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{N}_2\text{H}_5^+] + 2[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

* la loi d'action de masse, relative à l'ionisation de l'ammoniac, de l'hydrazine et de l'eau :

$$[18] \quad [\text{NH}_3][\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] = K_1$$

$$[19] \quad [\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-] / [\text{N}_2\text{H}_4] = K_2$$

$$[20] \quad [\text{N}_2\text{H}_6^{2+}][\text{OH}^-] / [\text{N}_2\text{H}_5^+] = K_3$$

$$[21] \quad [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_e$$

avec, à 25°C :

$$K_1 = 5,62 \times 10^{-10} \quad (100)$$

$$K_2 = 8,50 \times 10^{-7} \quad (101)$$

$$K_3 = 8,40 \times 10^{-16} \quad (101)$$

$$K_e = 10^{-14} \quad (101)$$

Dans les conditions expérimentales considérées, le pH reste compris entre 9 et 11, le rapport $[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}] / [\text{N}_2\text{H}_5^+]$ est inférieur à 10^{-10} et la concentration de $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ est négligeable.

En remarquant que $[\text{Na}^+] = c$ et $[\text{Cl}^-] = 2x$, le système à résoudre, pour exprimer $[\text{H}^+]$ en fonction de x , comporte six équations et six inconnues :

$$[\text{NH}_4^+], [\text{NH}_3], [\text{N}_2\text{H}_5^+], [\text{N}_2\text{H}_4], [\text{H}^+] \text{ et } [\text{OH}^-]$$

Des relations [15] et [16], on tire :

$$[\text{NH}_4^+] = 2x - [\text{NH}_3]$$

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] = a - x - [\text{N}_2\text{H}_4]$$

En reportant ces valeurs dans [17],[18] et [19], le système se réduit à quatre équations :

$$[22] \quad a - x - [\text{N}_2\text{H}_4] + c + [\text{H}^+] - [\text{NH}_3] = [\text{OH}^-]$$

$$[23] \quad K_1 = \frac{[\text{NH}_3]}{2x - [\text{NH}_3]} \cdot [\text{H}^+]$$

$$[24] \quad K_2 = \frac{a - x - [N_2H_4]}{[N_2H_4]} \cdot [OH^-]$$

$$[25] \quad K_e = [H^+][OH^-]$$

Des relations [23] et [24], on tire :

$$[NH_3] = \frac{2xK_1}{K_1 + [H^+]} \quad \text{et} \quad [N_2H_4] = \frac{[OH^-][a - x]}{K_2 + [OH^-]}$$

En substituant ces valeurs dans [22] et en tenant compte du produit ionique de l'eau, on obtient l'équation finale :

$$[26] \quad a - x - \frac{K_e(a - x)}{K_2[H^+] + K_e} + c + [H^+] - \frac{2xK_1}{K_1 + [H^+]} = \frac{K_e}{[H^+]}$$

Il s'agit d'un polynôme du quatrième degré en $[H^+]$ qui peut encore se simplifier en tenant compte du fait que la concentration des ions H^+ dans le milieu reste inférieure à $4 \cdot 10^{-10}$. On peut écrire :

$$K_2 [H^+] + K_e \approx K_e$$

ce qui introduit une erreur plus petite que 3,5 %,

$$c + K_1 \approx c$$

$$[H^+]^3 \approx 0$$

Finalement, l'équation [26] se réduit à un polynôme du second degré en $[H^+]$

$$[27] \quad [H^+]^2 c + [H^+][K_1(c - 2x) - K_e] - K_e K_1 = 0$$

dont la solution positive est :

$$[28] \quad [H^+] = \frac{- [K_1(c - 2x) - K_e] + \sqrt{[K_1(c - 2x) - K_e]^2 + 4K_e K_1 c}}{2 c}$$

et l'équation de vitesse devient :

$$[29] \quad 2 \, dx/dt = \left[k_{20} + k'_{20} \frac{K_e + K_1(2x-c) + \sqrt{(K_1(c-2x)-K_e)^2 + 4K_e K_1 c}}{2c} \right] x$$

$$(b-2x)(a-x)$$

La résolution numérique de l'équation est effectuée au moyen d'un calculateur Hewlett-Packard 9830 A, par intégration pas à pas, en utilisant les formules de Runge-Kutta du 4ème ordre :

$$Y_{n+1} = Y_n + \frac{1}{6} [P_0 + 2P_1 + 2P_2 + P_3] \quad \text{où, pour un pas } h :$$

$$P_0 = hf (X_n, Y_n)$$

$$P_1 = hf \left(X_n + \frac{h}{2}, Y_n + \frac{P_0}{2} \right)$$

$$P_2 = hf \left(X_n + \frac{h}{2}, Y_n + \frac{P_1}{2} \right)$$

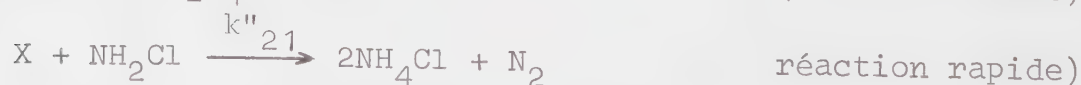
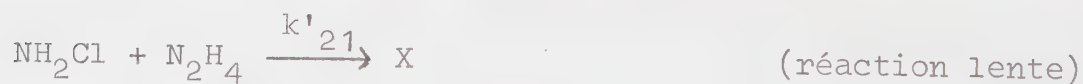
$$P_3 = hf (X_n + h, Y_n + P_2)$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau A16 (en annexe) et dans les figures 27, 28 et 29. La concordance, très bonne, permet d'interpréter dans une certaine mesure les résultats expérimentaux et de proposer un modèle cinétique.

III.6. Analyse des résultats cinétiques

L'ordre global est différent de la molécularité. La réaction apparaît donc comme la succession de plusieurs étapes élémentaires dont l'une impose sa vitesse et constitue l'étape limitante.

On peut imaginer le schéma suivant :



où X est un intermédiaire réactionnel.

En effet :

$$- d(\text{NH}_2\text{Cl})/dt = k'_{21} (\text{NH}_2\text{Cl})(\text{N}_2\text{H}_4) + k''_{21} (\text{NH}_2\text{Cl})(\text{X})$$

$$\frac{dX}{dt} = k'_{21} (\text{NH}_2\text{Cl})(\text{N}_2\text{H}_4) - k''_{21} (\text{X})(\text{NH}_2\text{Cl})$$

En appliquant la méthode de l'état stationnaire de BODENSTEIN, on peut écrire :

$$\frac{dX}{dt} = 0$$

et le système se réduit à :

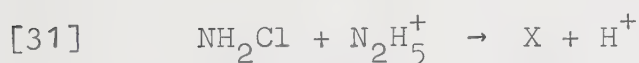
$$- d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = 2k'_{21} [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4]$$

avec :

$$2k'_{21} = k_{21}$$

et la réaction est bien du premier ordre par rapport à chacun des réactifs.

Pour expliquer l'action catalytique des ions H^+ qui s'exerce nécessairement au cours de l'étape lente, on peut supposer que la monochloramine réagit simultanément sur l'ion hydrazinium et sur l'hydrazine moléculaire :



et, dans ces conditions, on a pour l'étape lente :

$$\frac{- d[\text{NH}_2\text{Cl}]}{dt} = \lambda_1 [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4] + \lambda_2 [\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_5^+]$$

En tenant compte de l'équilibre d'ionisation de l'hydrazine (relation [19]), on obtient, en posant :

$$k'_2 = K_2 / K_e = 8,50 \cdot 10^7$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4] = \frac{a - x}{1 + k'_2 [\text{H}^+]}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_5^+] = \frac{(a - x) k'_2 [\text{H}^+]}{1 + k'_2 [\text{H}^+]}$$

$$[32] \quad -d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 k'_2 [\text{H}^+]}{1 + k'_2 [\text{H}^+]} (a - x)(b - 2x)$$

$$[33] \quad k'_{21} = (\lambda_1 + \lambda_2 k'_2 [\text{H}^+]) / (1 + k'_2 [\text{H}^+])$$

avec :

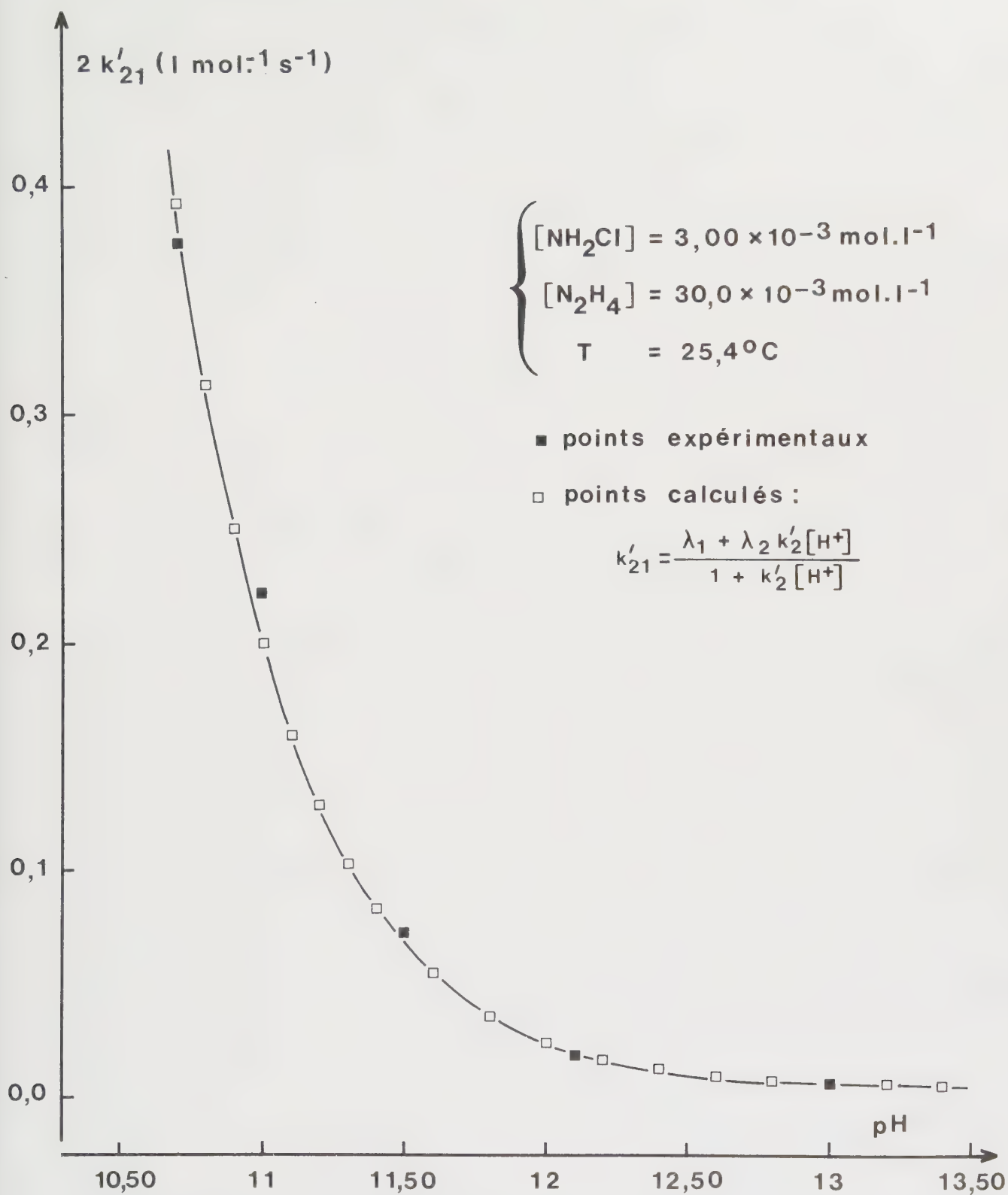
$$\lambda_1 = k_{10} / 2 = 25 \cdot 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_2 = k'_{10} / (2k'_2) = 115 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La figure 31 souligne la concordance entre les valeurs de la constante de vitesse k_{21} calculées à partir de la formule et mesurées à la température 25,4°C.

Dans le cadre des hypothèses précédentes, l'acidification du milieu au cours de la réaction de la monochloramine sur l'hydrazine résulterait de la formation progressive d'ions ammonium (2NH_4^+ par mole de N_2H_4 décomposée) et de l'effet catalytique de la réaction [31].

Le schéma proposé traduit bien les phénomènes observés ; il faut cependant le considérer comme un modèle qui ne traduit peut-être pas exactement les mécanismes réactionnels réels.



OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Etude de l'influence du pH

- Fig 31 -

III.7. Influence de la température

Nous nous sommes limités à la détermination de l'énergie d'activation E_{20} en milieu très basique, c'est à dire dans le domaine où la réaction est indépendante du pH.

La constante de vitesse k_{21} de la réaction a été mesurée à pH 13 entre 25,4 et 60°C pour des concentrations en NH_2Cl et N_2H_4 respectivement égales à 3×10^{-3} et $30 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le Tableau XVII et les figures 32_a et 32_b.

TABLEAU XVII
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION $\text{NH}_2\text{Cl}-\text{N}_2\text{H}_4$
EN MILIEU TRES BASIQUE

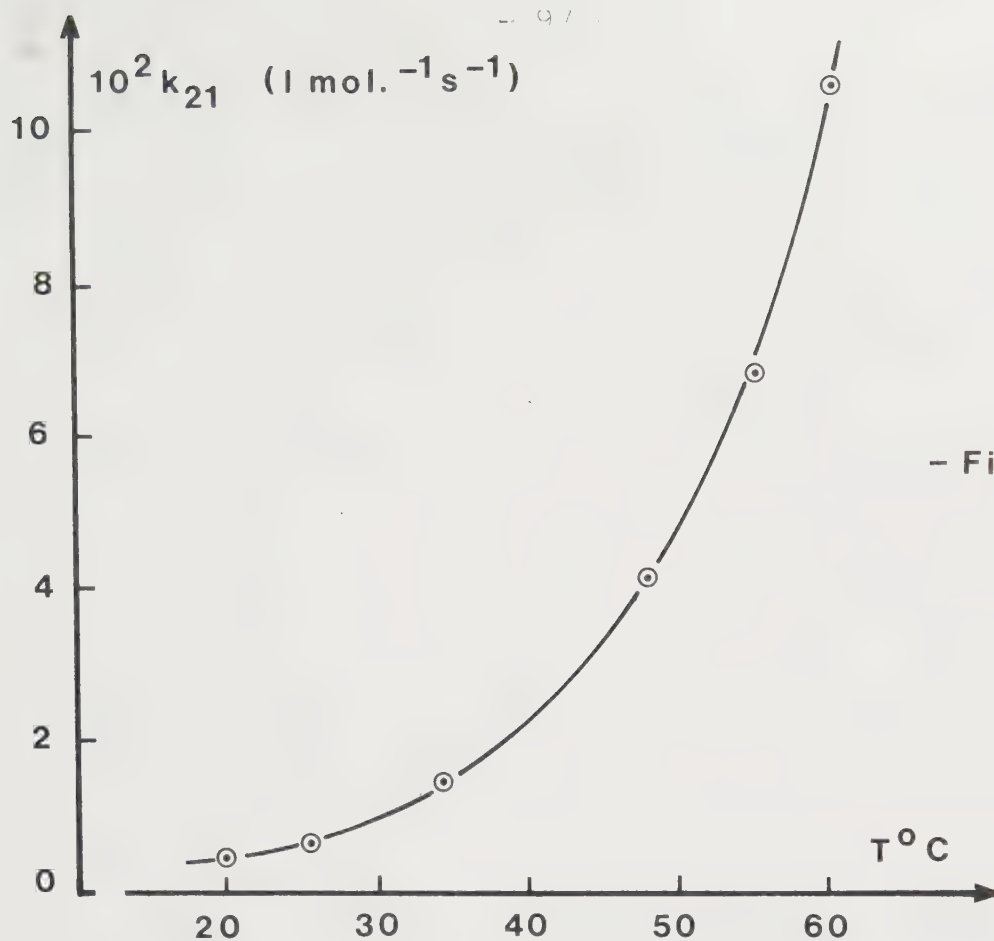
T°C	k_{21} $\text{l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Log k_{20}	1/T K
25,4	$69,7 \cdot 10^{-4}$	- 4,97	$3,35 \cdot 10^{-3}$
34,3	$150 \cdot 10^{-4}$	- 4,20	$3,25 \cdot 10^{-3}$
47,9	$417 \cdot 10^{-4}$	- 3,18	$3,12 \cdot 10^{-3}$
55,0	$686 \cdot 10^{-4}$	- 2,68	$3,05 \cdot 10^{-3}$
60,0	$1060 \cdot 10^{-4}$	- 2,24	$3,00 \cdot 10^{-3}$

La variation de k_{20} est conforme à la loi d'Arrhénius et la courbe $\text{Log } k_{20} = f(1/T)$ est une droite de pente E_{20}/R et d'ordonnée à l'origine A_{20} (figure 32_b)

$$E_{20} = 15,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

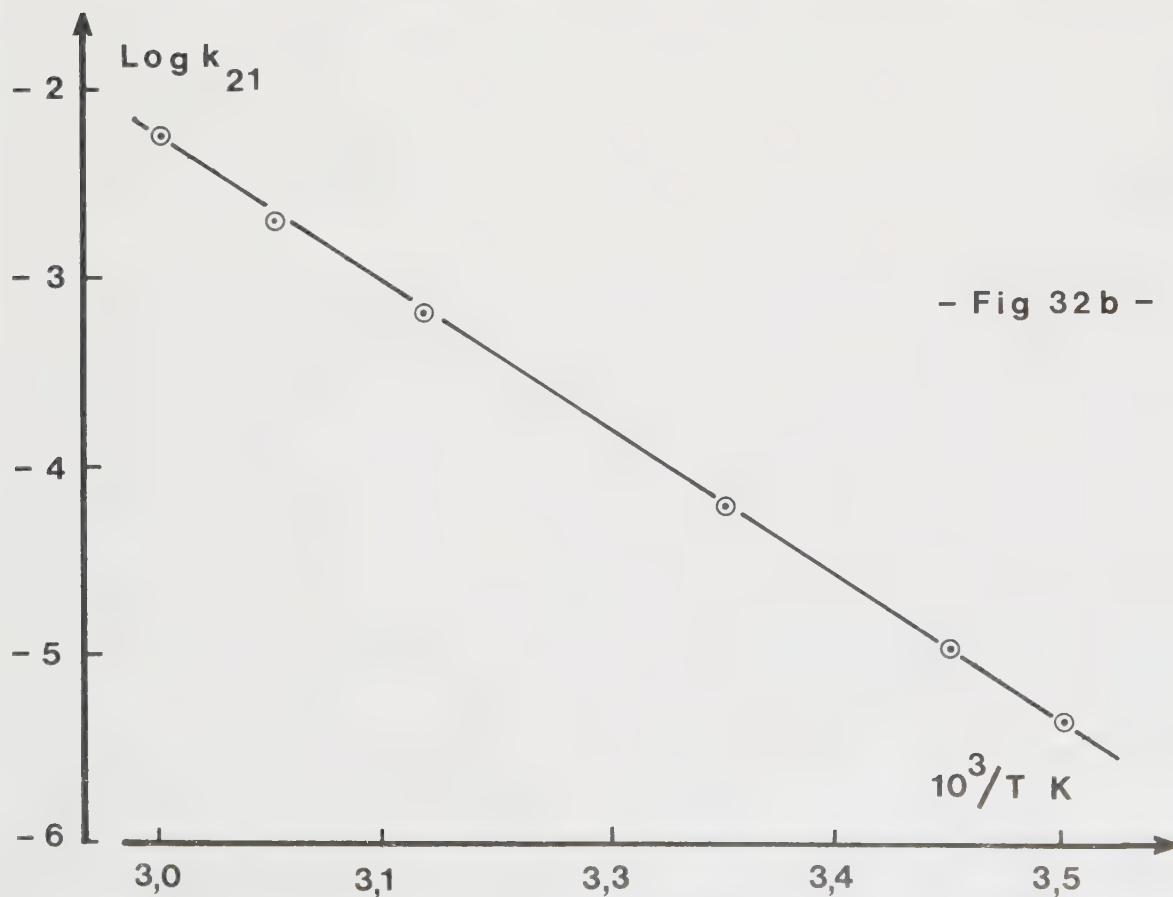
$$A_{20} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ces quantités représentent respectivement l'énergie et le facteur d'activation de la réaction.



- Fig 32 a -

Evolution de k_{21} en fonction de la température ($\text{pH}=13$)



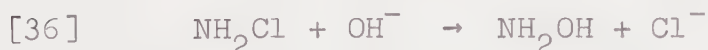
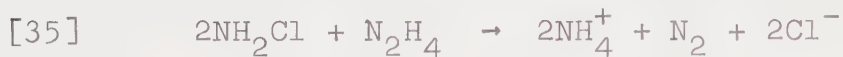
- Fig 32 b -

Détermination de l'énergie d'activation ($\text{pH}=13$)

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE
(INFLUENCE DE LA TEMPERATURE)

IV - RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES
DE PREPARATION DE L'HYDRAZINE

L'étude précédente montre que les réactions principales intervenant au cours de la préparation de l'hydrazine sont :



Tant que la concentration en hydrazine de la solution reste faible, la réaction [34] est prépondérante et le rendement réactionnel est excellent.

A mesure la concentration en hydrazine augmente, il y a compétition entre la réaction de formation et les réactions secondaires de dégradation ; le rendement réactionnel diminue.

Lorsque le rapport de concentrations $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$ devient insuffisant, il arrive un moment où la dégradation de l'hydrazine prend le pas sur la formation, c'est à dire que le rendement et la concentration en hydrazine diminuent simultanément.

Nous avons cherché à rendre compte quantitativement de ces phénomènes, dans le but de définir les conditions les plus économiques de préparation de l'hydrazine par le procédé Raschig et celles-ci résultent d'un compromis traduisant la nécessité d'avoir un rendement aussi grand que possible, tout en gardant une concentration suffisante d'hydrazine.

Pour cela, il est nécessaire de résoudre le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} -d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = k_{11}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3] + k_{21}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4] + k_{31}[\text{NH}_2\text{Cl}] \\ d[\text{N}_2\text{H}_4]/dt = k_{11}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3] - 0,5k_{21}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4] \\ -d[\text{NH}_3]/dt = k_{11}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{NH}_3] - k_{21}[\text{NH}_2\text{Cl}][\text{N}_2\text{H}_4] \end{cases}$$

Si nous désignons, pour simplifier l'écriture, par x , y et z les concentrations respectives de NH_2Cl , N_2H_4 et NH_3 à l'instant t , le système devient :

$$[37] \quad \begin{cases} -dx/dt = k_{11}xz + k_{21}xy + k_{31}x \\ dy/dt = k_{11}xz - 0,5k_{21}xy \\ -dz/dt = k_{11}xz - k_{21}xy \end{cases}$$

avec les valeurs initiales :

$$t = 0 \quad x = x_0 \quad y = 0 \quad z = z_0$$

Les constantes de vitesse dépendent, comme nous l'avons vu, du pH :

$$k_{11} = k_{10} + k'_{10} [\text{OH}^-]$$

$$k_{21} = k_{20} + k'_{20} [\text{H}^+]$$

$$k_{31} = k_{30} [\text{OH}^-]$$

Il est difficile de trouver des expressions mathématiques permettant d'exprimer les concentrations $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, $[\text{N}_2\text{H}_4]$ et $[\text{NH}_3]$ en fonction du temps.

Le système d'équations a été résolu par la recherche d'une relation entre concentrations ainsi que par intégration numérique, à l'ordinateur, par la méthode de Runge-Kutta.

IV.1. Relation entre les concentrations de la monochloramine et de l'hydrazine

IV.1.1. Détermination de la relation

Le système d'équations précédent peut être simplifié si on remarque que dans le milieu l'ammoniac doit être toujours en gros excès par rapport aux autres réactifs, si on veut des rendements en hydrazine acceptables.

Dans ces conditions, $\bar{z} = z_0$ et le système devient :

$$\begin{cases} -dx/dt = k_{11} x z_0 + k_{21} xy + k_{31} x \\ dy/dt = k_{11} x z_0 - 0,5 k_{21} xy \end{cases}$$

La division membre à membre conduit à :

$$[38] \quad -dx/dy = \frac{k_{11} z_0 + k_{31} + k_{21} y}{k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y}$$

En séparant les variables et en écrivant :

$$[39] \quad -dx = \left(2 + \frac{k_{31} + 3k_{11} z_0}{k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y} \right) dy$$

il vient :

$$-\int_{x_0}^0 dx = 2 \int_0^y dy - \frac{k_{31} + 3k_{11} z_0}{0,5 k_{21}} \int_0^y \frac{d(k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y)}{k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y}$$

soit, après intégration :

$$[40] \quad x_0 - x = -2y + 2 \frac{k_{31} + 3 k_{11} z_0}{k_{21}} \text{Log} \frac{k_{11} z_0}{k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y}$$

La relation [40] lie la concentration de l'hydrazine dans la solution à celle de la monochloramine.

Sa validité a été vérifiée pour trois valeurs de pH. En effet, la quantité :

$$g(y) = -2y + \frac{6k_{11} z_0 + 2k_{31}}{k_{21}} \text{Log} \frac{k_{11} z_0}{k_{11} z_0 - 0,5 k_{21} y}$$

varie linéairement en fonction de x :

$$g(y) = x_0 - x$$

La figure 33 montre les résultats obtenus pour les conditions expérimentales suivantes (Tableau XVIII).

TABLEAU XVIII

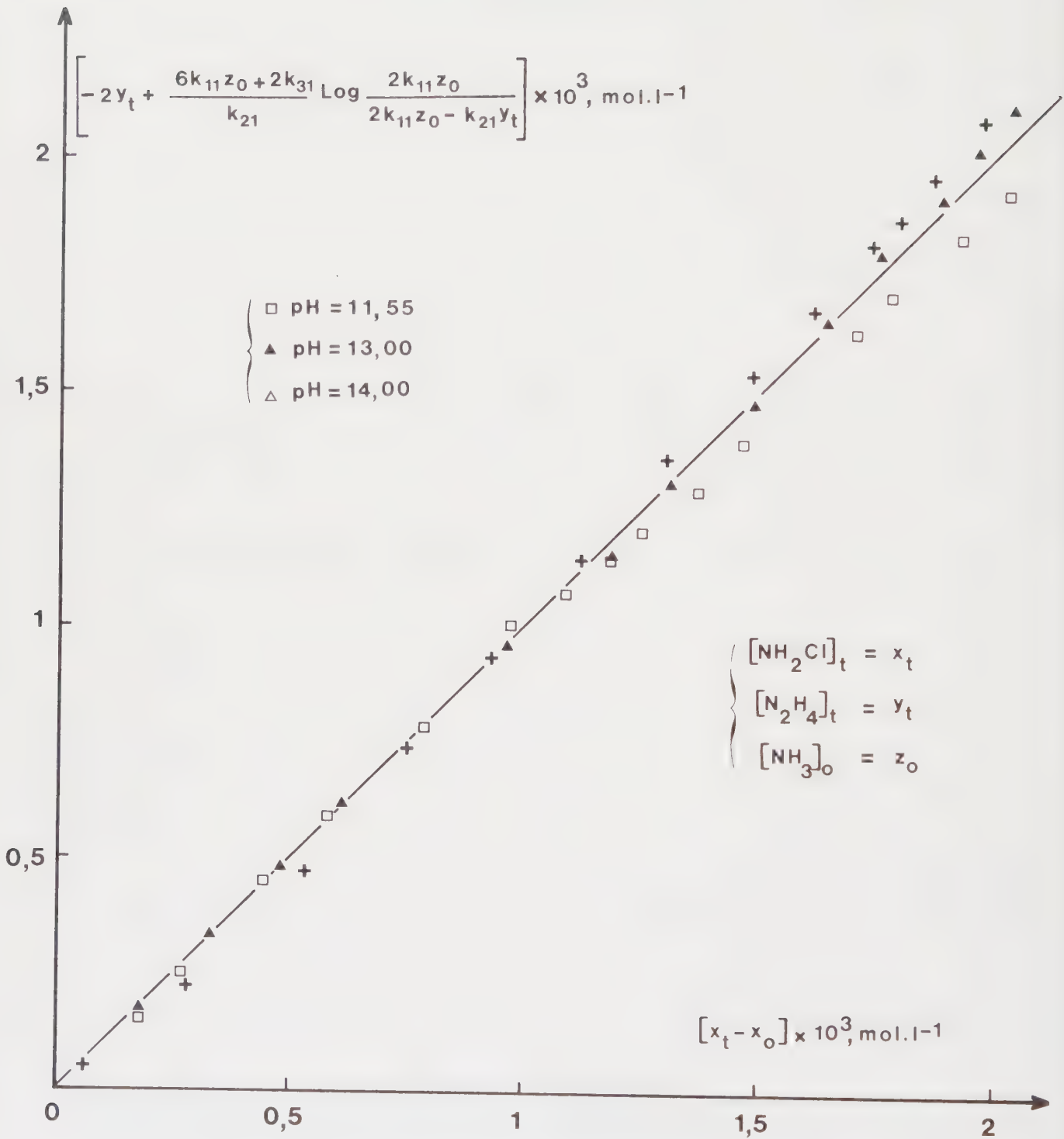
VERIFICATION DE LA RELATION [40] ENTRE
LES CONCENTRATIONS DE LA MONOCHLORAMINE ET DE L'HYDRAZINE

pH	11,55 (0,0035 mol.l ⁻¹)	13,40 (0,25mol.l ⁻¹ NaOH)	14,00 (1mol.l ⁻¹ NaOH)
z_0 (mol.l ⁻¹)	1,00	1,00	1,00
$10^6 k_{11}$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	98	102	132
$10^4 k_{21}$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	714	84	84
$10^6 k_{31}$ (s ⁻¹)	0,2	16	63

Les points de la courbe $g(y) = f(x)$ se placent bien sur une droite de pente unité.

IV.1.2. Influence des concentrations initiales en chloramine et ammoniac sur la concentration finale en hydrazine

Lorsque $x = 0$, c'est à dire lorsque la monochloramine a été complètement consommée, la concentration finale en hydrazine peut être calculée par itérations successives à partir de la relation [40].



REACTION MONOCHLORAMINE-AMMONIAC

Etude du modèle cinétique

Relation entre les concentrations de la monochloramine
et de l'hydrazine

La figure 34 montre les résultats obtenus pour les conditions expérimentales suivantes :

$$[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$k_{11} = 80 \times 10^{-6} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{21} = 69,5 \times 10^{-4} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{31} = 5,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

$$\text{pH} = 13,00$$

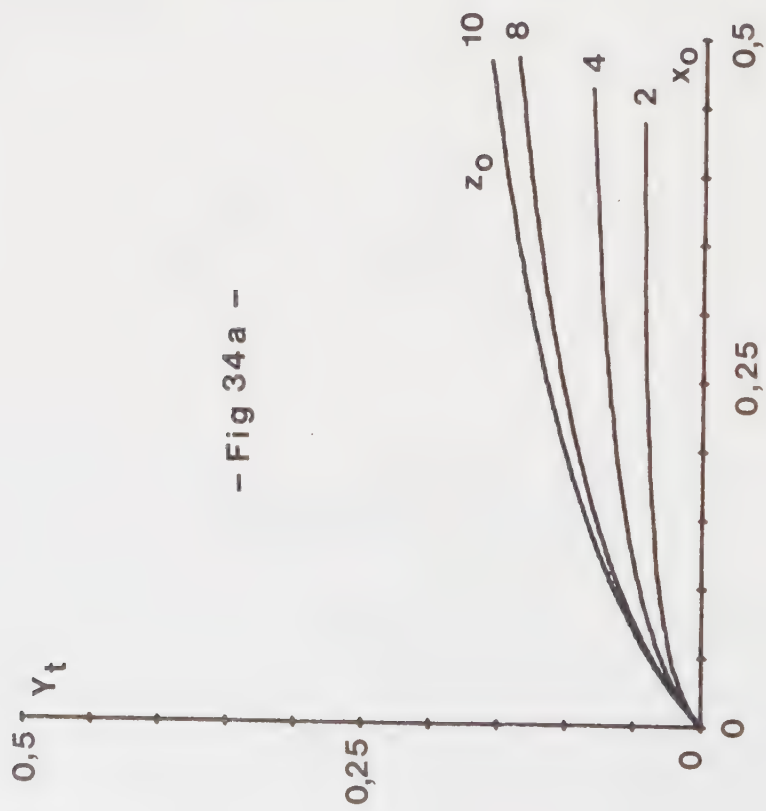
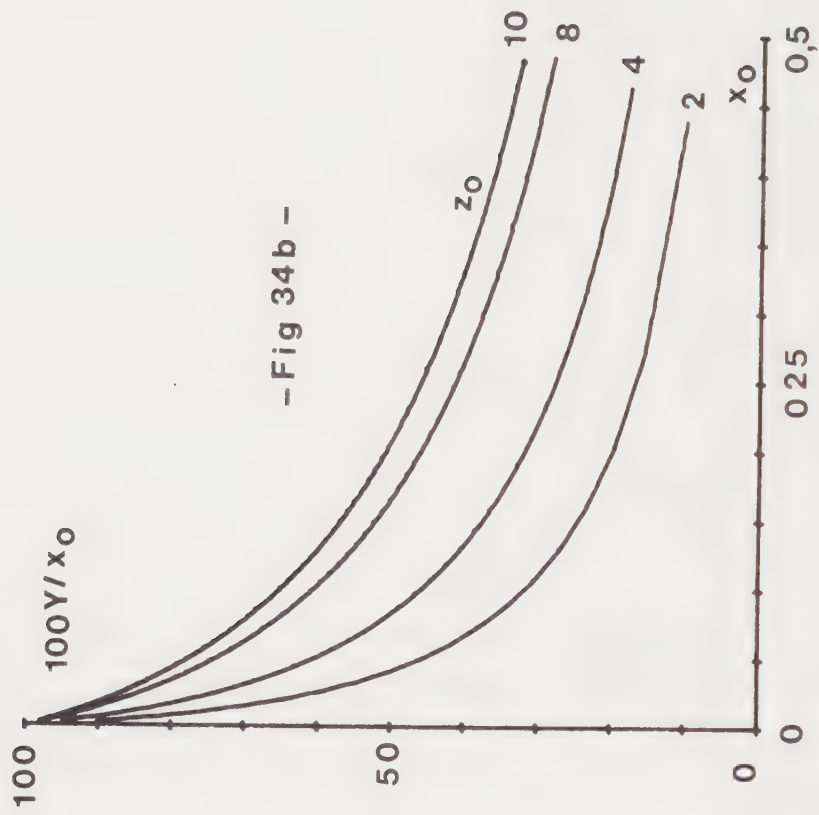
Les figures 34_a et 34_b représentent respectivement l'évolution de la concentration finale en hydrazine et du rendement en fonction de x_0 pour différentes valeurs de la concentration en ammoniacque z_0 .

Pour une concentration z_0 donnée, telle que z_0/x_0 soit grand, la concentration finale en hydrazine augmente avec la concentration en monochloramine mais le rendement diminue d'autant plus que la concentration en monochloramine est plus grande.

La pente limite lorsque x_0 tend vers 0 des courbes exprimant la concentration finale de l'hydrazine en fonction de x_0 a une valeur unité et le rendement réactionnel est d'autant plus grand que le rapport z_0/x_0 est plus grand.

IV.2. Intégration numérique du système différentiel par la méthode de Runge-Kutta

Le but de la méthode est d'obtenir une solution approchée du système [33]. Elle utilise une procédure d'intégration pas à pas du quatrième ordre. Seules les valeurs des fonctions en un point sont nécessaires pour obtenir celles du point suivant. Les calculs sont effectués avec une erreur absolue de 10^{-7} .



IV.2.1. Intégration $11,55 < \text{pH} < 14$

Les figures 35 et 36 montrent, à titre d'exemple, l'évolution des concentrations en NH_2Cl et N_2H_4 mesurées et calculées en fonction du temps pour deux valeurs de pH 11,55 et 13,00. Les résultats de l'intégration sont donnés dans les Tableaux A17 et A18 (en annexe).

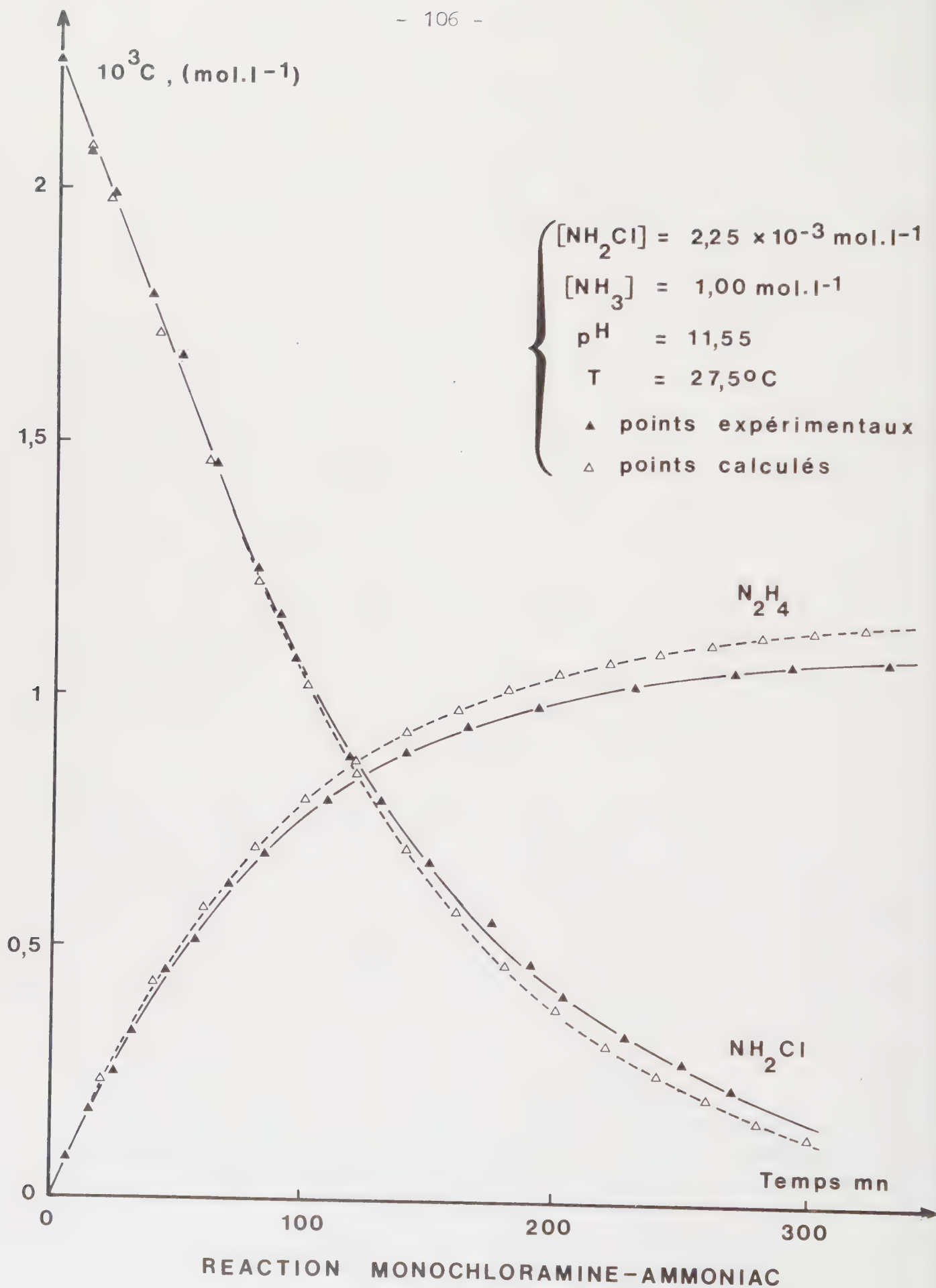
On observe un décalage faible mais systématique entre courbes calculées et courbes expérimentales : cela peut s'expliquer par les approximations du calcul théorique (les coefficients d'activité ont été négligés, d'autres réactions secondaires sont également susceptibles d'intervenir) et, enfin, par l'erreur expérimentale sur la détermination des constantes de vitesse (2 à 5 %).

IV.2.2. Intégration $10 < \text{pH} < 11,55$

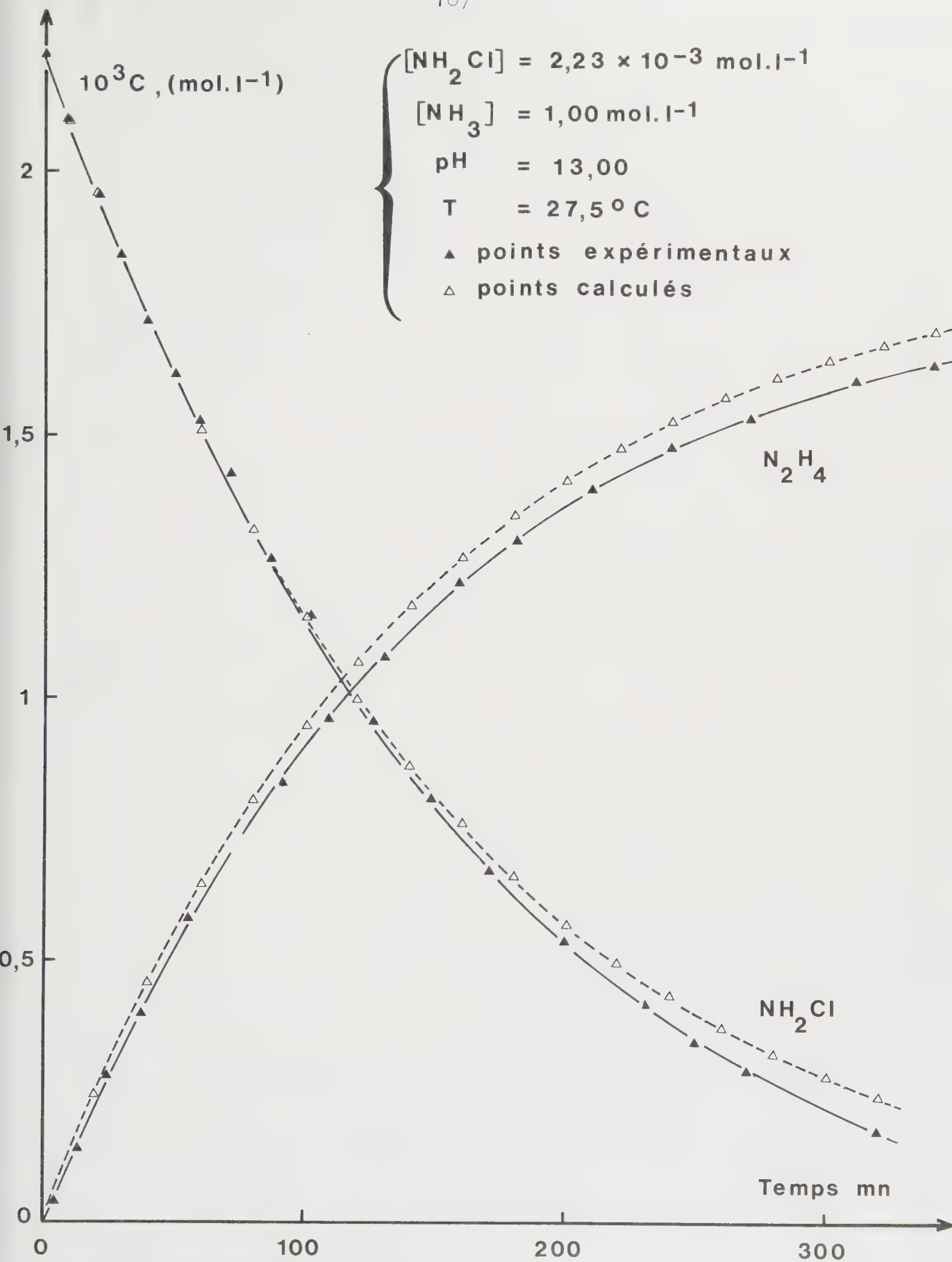
Afin de confronter nos résultats avec ceux obtenus par ANBAR et YAGIL, nous avons intégré le système entre pH 10,00 et pH 14,00 en tenant compte de la variation des constantes de vitesse k_{11} , k_{21} et k_{31} en fonction du pH.

Les résultats sont consignés dans le Tableau A19 et dans la figure 37. Celle-ci montre l'évolution du rendement calculé en fonction du pH à $T = 25,4^\circ\text{C}$ pour une solution de concentrations initiales en NH_2Cl et NH_3 égales à $2,25 \times 10^{-3}$ et 1 mol.l^{-1} . Nos points expérimentaux, ainsi que ceux obtenus par ANBAR et YAGIL à $27,3^\circ\text{C}$, ont été systématiquement reportés. La courbe théorique se superpose à 8 % près dans le cas le plus défavorable avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Il faut remarquer que les calculs ont été effectués avec une concentration $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Or, en milieu de pH voisin de 10, il faut tenir compte de la réaction d'ionisation de l'ammoniac :



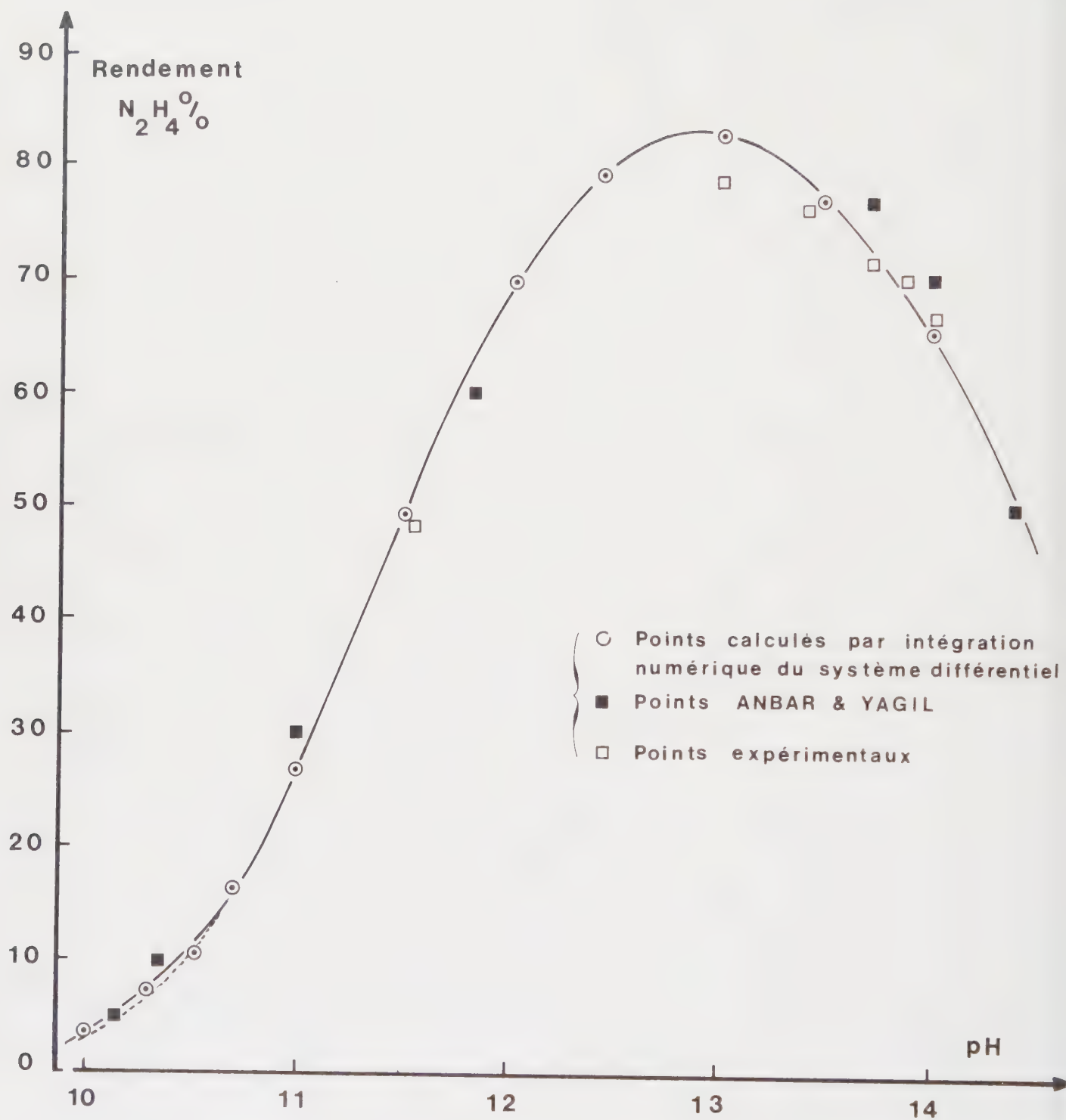
Vérification du modèle cinétique



REACTION MONOCHLORAMINE-AMMONIAC

Vérification du modèle cinétique

- Fig 36 -



CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE
Etude du rendement en fonction du pH



et

$$[\text{NH}_3] = \frac{K_1 [\text{NH}_3]_{z_0}}{K_1 + [\text{H}^+]}, \quad [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{H}^+] [\text{NH}_3]_{z_0}}{K_1 + [\text{H}^+]}$$

Cela introduit des erreurs de l'ordre de 15 % à pH 10, 8 % à pH 10,3 et 3,5 % à pH 10,7. Il en résulte entre pH 10 et pH 10,7 une correction mineure (figure 37, courbe pointillée).

IV.3. Etude des conditions optimales de formation de l'hydrazine

Dans les conditions expérimentales étudiées, le modèle cinétique traduit convenablement les propriétés du système et permet, en particulier, de calculer la concentration finale en hydrazine, le rendement etc... à partir de conditions initiales données.

Le modèle peut être utilisé pour la recherche des conditions optimales de fabrication de l'hydrazine. Cependant, ces conditions sont un compromis entre le prix de revient des matières premières, la concentration finale et le rendement.

Nous avons donc cherché à définir l'influence des paramètres : pH, concentration en ammoniac et température sur la concentration en hydrazine, l'optimisation proprement dite restant un choix à faire.

IV.3.1. Intégration du système avec $[\text{NH}_3], [\text{NH}_2\text{Cl}], T$, fixes pH variable

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 1 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_2\text{Cl}] &= 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ T &= 25,4^\circ\text{C} \end{aligned}$$

La figure 37 montre que le rendement évolue de pH 10 à pH 14, suivant une courbe présentant un maximum. Le rendement est

maximum (83 %) au niveau de pH 13 ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH).

IV.3.2. Intégration du système avec
 $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, T, pH fixes
 $[\text{NH}_3]$ variable

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \quad (\text{pH} = 13) \\ T = 25,4^\circ\text{C} \end{array} \right.$$

Nous avons fait varier la concentration en ammoniacque de $0,01$ à 4 mol.l^{-1} . Le rapport $\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{Cl}$ passe, dans ces conditions, de 3 à 1800. La figure 38 et le Tableau A20 montrent l'évolution du rendement en fonction de $\text{Log} ([\text{NH}_3] / [\text{NH}_2\text{Cl}])$. On constate que lorsque $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_2\text{Cl}]$ passe de 3 à 1800, le rendement évolue de 6 à 95 %.

IV.3.3. Intégration du système avec
 $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, pH fixes
T variable

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_3] = 1 \text{ mol.l}^{-1} \end{array} \right.$$

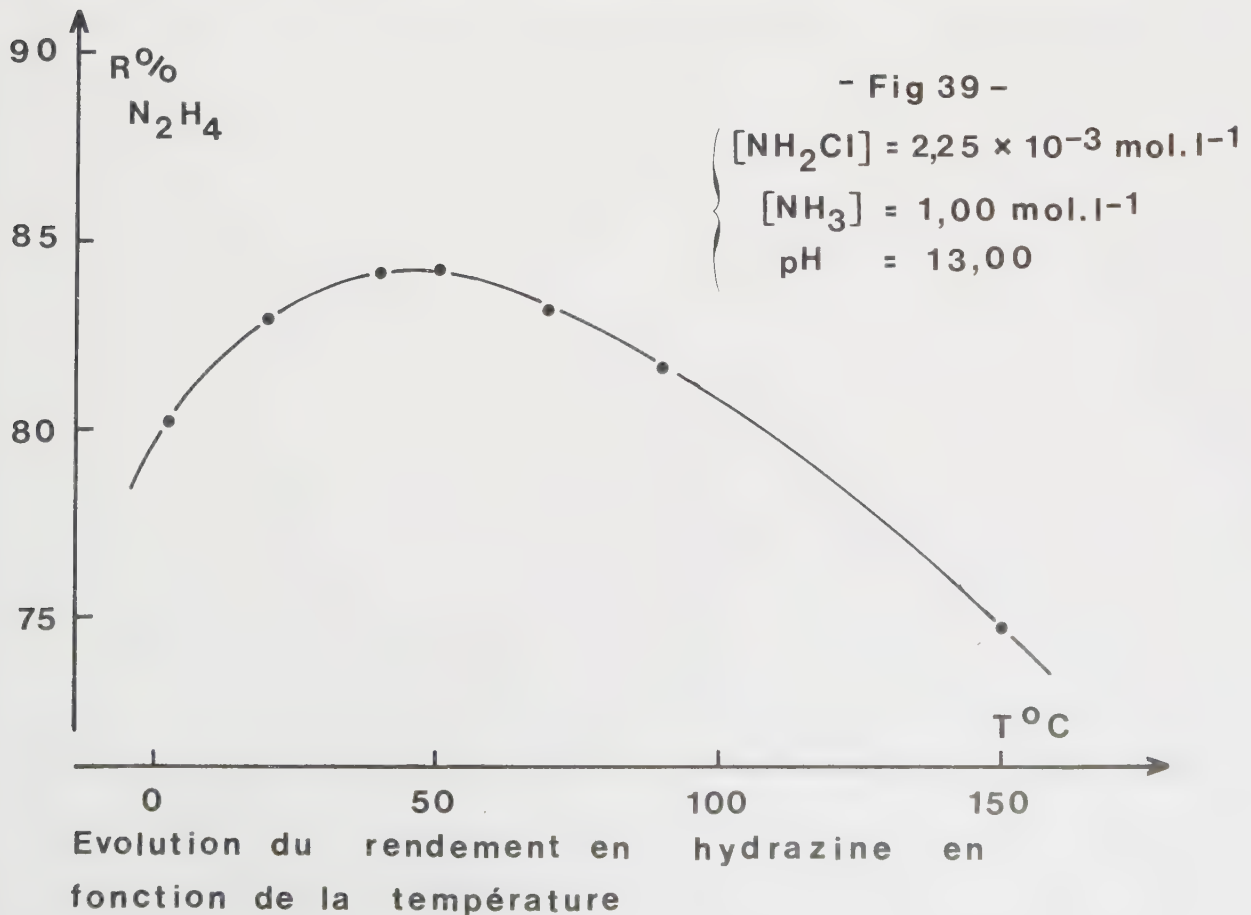
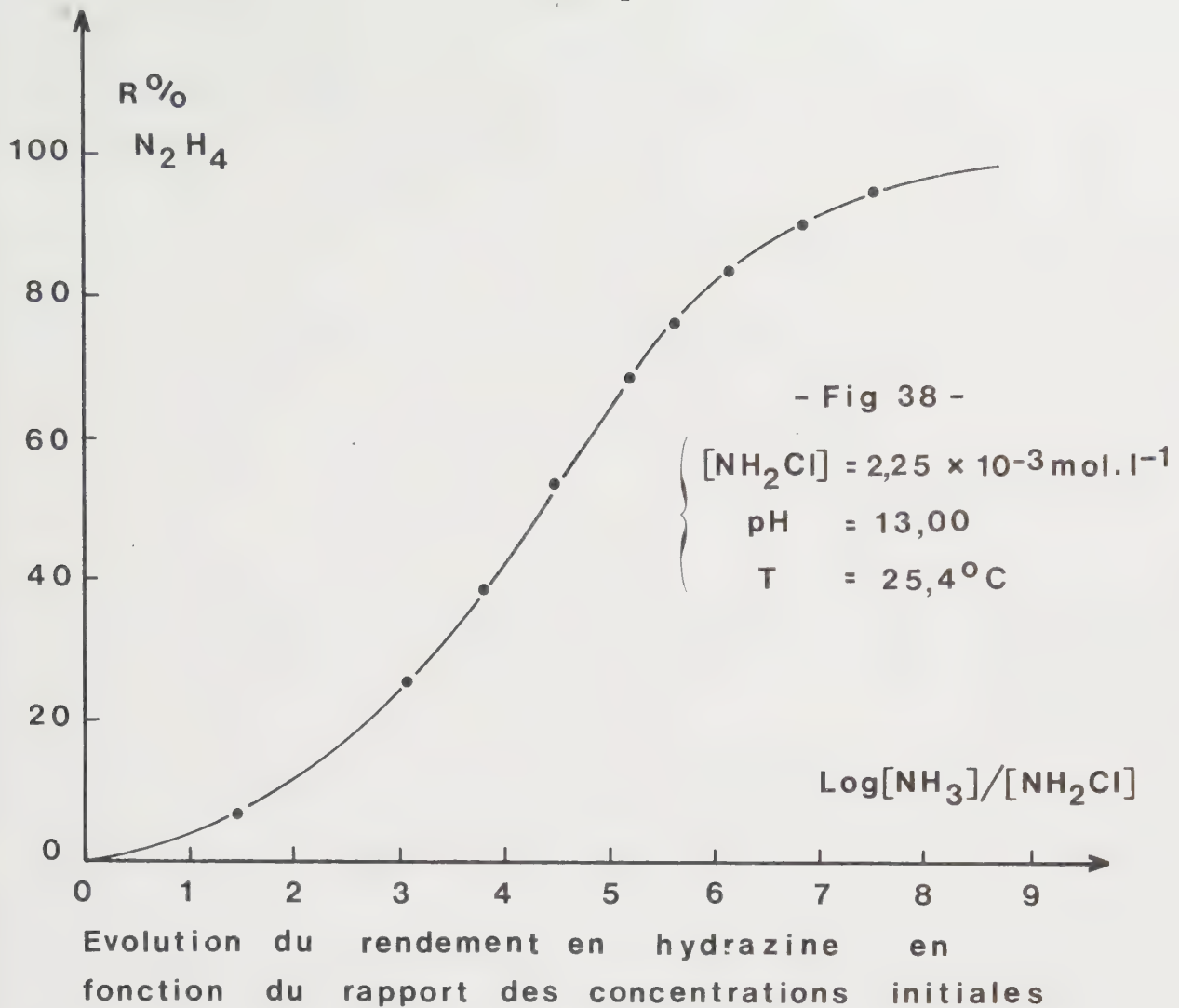
Nous avons fait varier la température de 3 à 150°C . Il est bien entendu nécessaire, à ces températures, de travailler sous pression si on veut maintenir dans le milieu réactionnel une concentration de 1 mol.l^{-1} en ammoniac.

Calcul des constantes de vitesse en fonction de la température :
 Nous avons vu qu'à pH 13, les réactions de formation et de dégradation de l'hydrazine sont indépendantes du pH. Dans ces conditions, les variations de k_{11} et k_{21} se réduisent à k_{10} et k_{20} .

$$k_{11} = k_{10} + k'_{10} [\text{OH}^-] \simeq k_{10} \quad k_{10} = A_{10} e^{-E_{10}/RT}$$

$$k_{21} = k_{20} + k'_{20} [\text{H}^+] \simeq k_{20} \quad k_{20} = A_{20} e^{-E_{20}/RT}$$

$$k_{31} = k_{30} [\text{OH}^-] \quad k_{30} = A_{30} e^{-E_{30}/RT}$$



* Pour la réaction d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine, nous avons utilisé l'énergie d'activation déterminée au § III.7. :

$$E_{20} = 15,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

* Pour E_{30} , nous avons utilisé les énergies d'activation calculées par ANBAR et YAGIL :

$$E_{10} = 17,7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$E_{30} = 20,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Le résultat du calcul est présenté dans le Tableau A21. La figure 39 montre l'évolution du rendement en fonction de la température.

On observe que celui-ci passe par un maximum situé vers 45,50°C. Ce phénomène est dû à la valeur importante de l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse de NH_2Cl . Ce maximum peut être déplacé vers les plus fortes températures en utilisant une concentration en ammoniacale plus élevée et en travaillant sous pression. L'ensemble de ces résultats est en bon accord avec les tendances définies dans la bibliographie.

C H A P I T R E V

FORMATION ET DEGRADATION
DE LA 1,1 DIMETHYLHYDRAZINE
(U. D. M. H.)

Les réactions de formation ou de dégradation de l'UDMH ont été étudiées en faisant appel aux mêmes techniques expérimentales que pour l'hydrazine.

I - FORMATION DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE

I.1. Etude à température et pH constants

I.1.1. Principe

En considérant que les réactions secondaires sont négligeables dans les premiers instants de la réaction :



la vitesse de disparition de NH_2Cl s'écrit :

$$[41] \quad v = - d(\text{NH}_2\text{Cl}) / dt = k_{11} [\text{NH}_2\text{Cl}]^\alpha [\text{DMA}]^\beta$$

et, comme pour les réactions $\text{NH}_2\text{Cl}-\text{NH}_3$ et $\text{NH}_2\text{Cl}-\text{N}_2\text{H}_4$, les ordres partiels sont déterminés par la méthode d'isolement d'OSTWALD. Cependant, des difficultés interviennent car il n'est pas possible de suivre la concentration en NH_2Cl jusqu'au terme de la réaction. En effet, en présence d'un excès de DMA, la densité optique de la bande de NH_2Cl ne tend pas vers zéro mais se stabilise autour d'une valeur qui dépend des conditions initiales. Cette anomalie est due au fait que la bande de monochloramine interfère avec des bandes liées à des réactions secondaires dont l'influence, nulle au départ, s'intensifie quand le degré d'avancement de la réaction augmente. Il est néanmoins possible de déterminer les lois de vitesse à partir de la courbe de NH_2Cl en limitant la mesure approximativement au demi-temps de réaction.

En revanche, la concentration en UDMH n'est pas perturbée en raison de la valeur importante du coefficient d'extinction molaire de la formaldéhyde 1,1-diméthylhydrazone $[(\text{CH}_3)_2\text{NN} = \text{CH}_2]$.

I.1.2. Résultats expérimentaux

La cinétique de la réaction a été étudiée pour une concentration de $3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en NH_2Cl et sur un intervalle de concentration de 6 à $60 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en DMA.

A titre d'exemple, la figure 40 présente l'évolution comparée de la concentration en NH_2Cl et UDMH en fonction du temps.

* La réaction est du premier ordre par rapport à NH_2Cl : les points de la courbe $\text{Log}[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}] = f(t)$ sont, en effet, situés (figure 41) sur une droite passant par l'origine, conformément à l'équation :

$$[42] \quad \text{Log}[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}]_t = k_{12} [\text{NH}_2\text{Cl}]_t$$

avec :

$$[43] \quad k_{12} = k_{11} [\text{DMA}]^\beta$$

* La réaction est également du premier ordre en diméthylamine. La courbe $\text{Log} k_{12} = f(\text{Log}[\text{DMA}])$ est une droite de pente $\beta = 0,99$ (figure 42). L'ensemble des résultats est consigné dans les Tableaux A22 et A23.

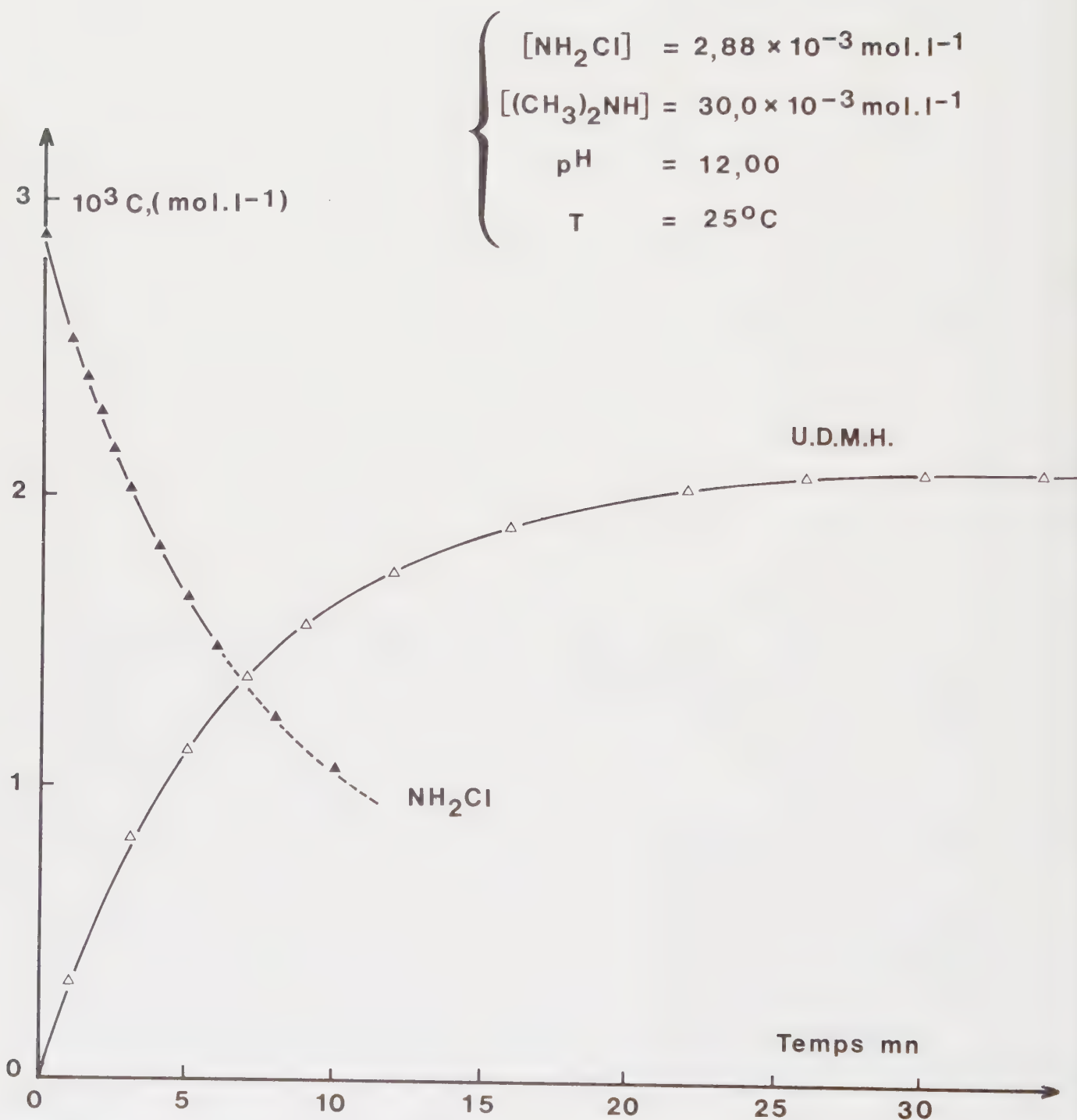
I.2. Influence du pH

La réaction a été étudiée entre pH 12 et pH 15,4 (6N en NaOH) pour des concentrations initiales en NH_2Cl et DMA respectivement égales à 3×10^{-3} et $15 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Les résultats sont présentés dans les Tableaux A24 à A29. Ils confirment que :

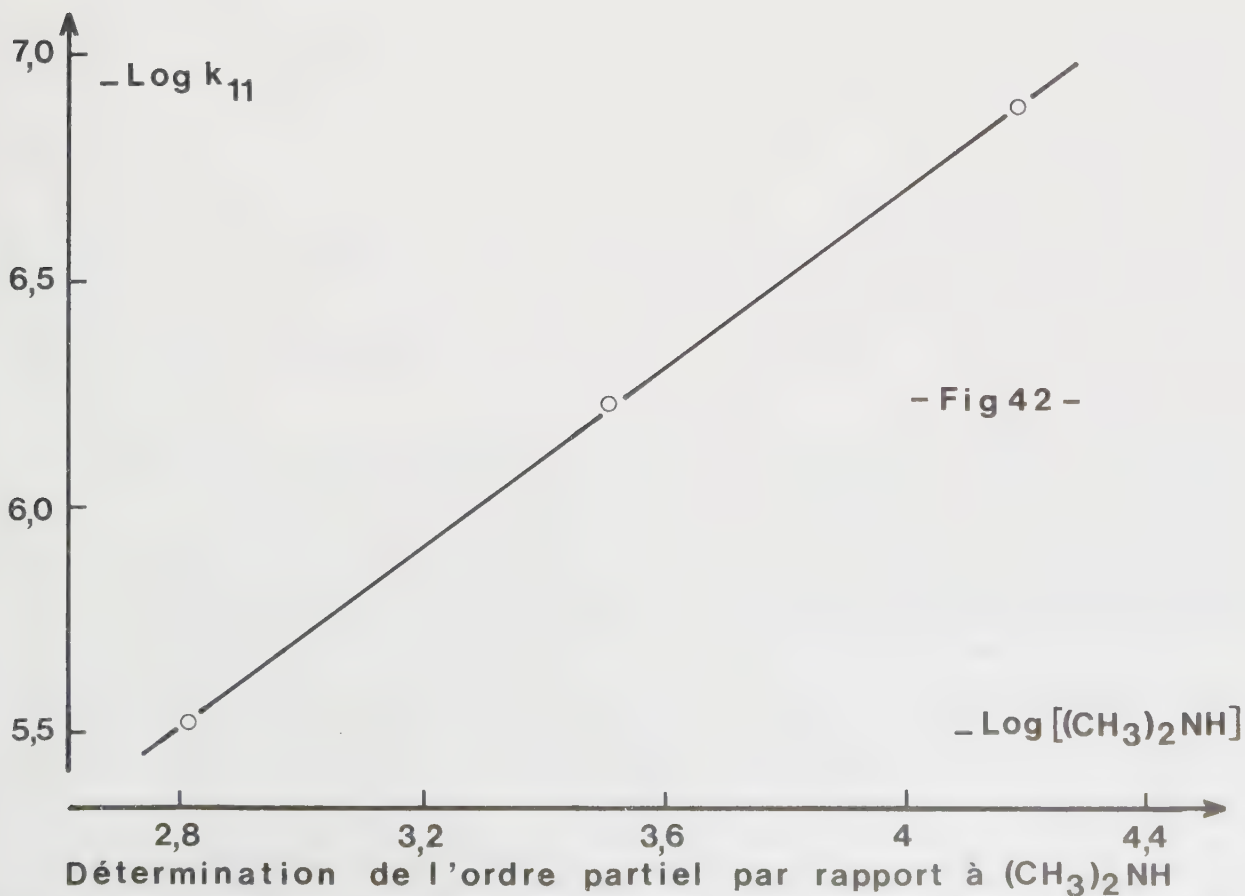
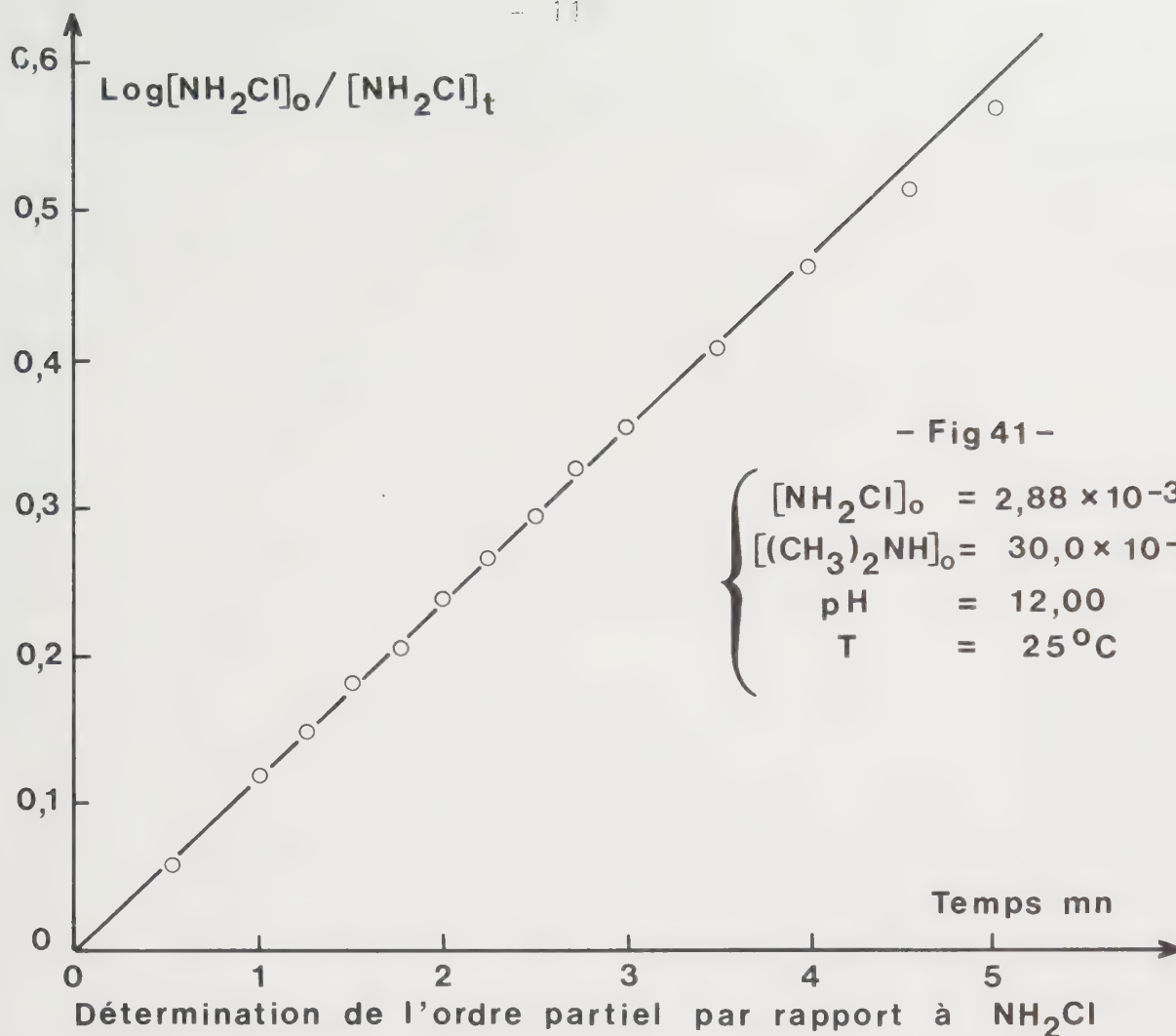
* pour chaque valeur du pH la réaction est du premier ordre par rapport à NH_2Cl et $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$;

* pour déterminer la constante de vitesse de la réaction, il est



CINETIQUE DE FORMATION DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE

Evolution des concentrations de la monochloramine et de la 1,1-Diméthylhydrazine en fonction du temps



nécessaire de tenir compte de l'hydrolyse alcaline de la mono-chloramine :

$$[44] \quad - d [\text{NH}_2\text{Cl}] / dt = k_{11} [\text{DMA}][\text{NH}_2\text{Cl}] + k_{30} [\text{OH}^-][\text{NH}_2\text{Cl}]$$

d'où :

$$[45] \quad k_{11} = \frac{k_{12} - k_{30} [\text{OH}^-]}{[\text{DMA}]}$$

* la constante k_{11} peut être déterminée également à partir de la courbe exprimant la concentration de l'UDMH en fonction du temps. En effet, à l'instant initial :

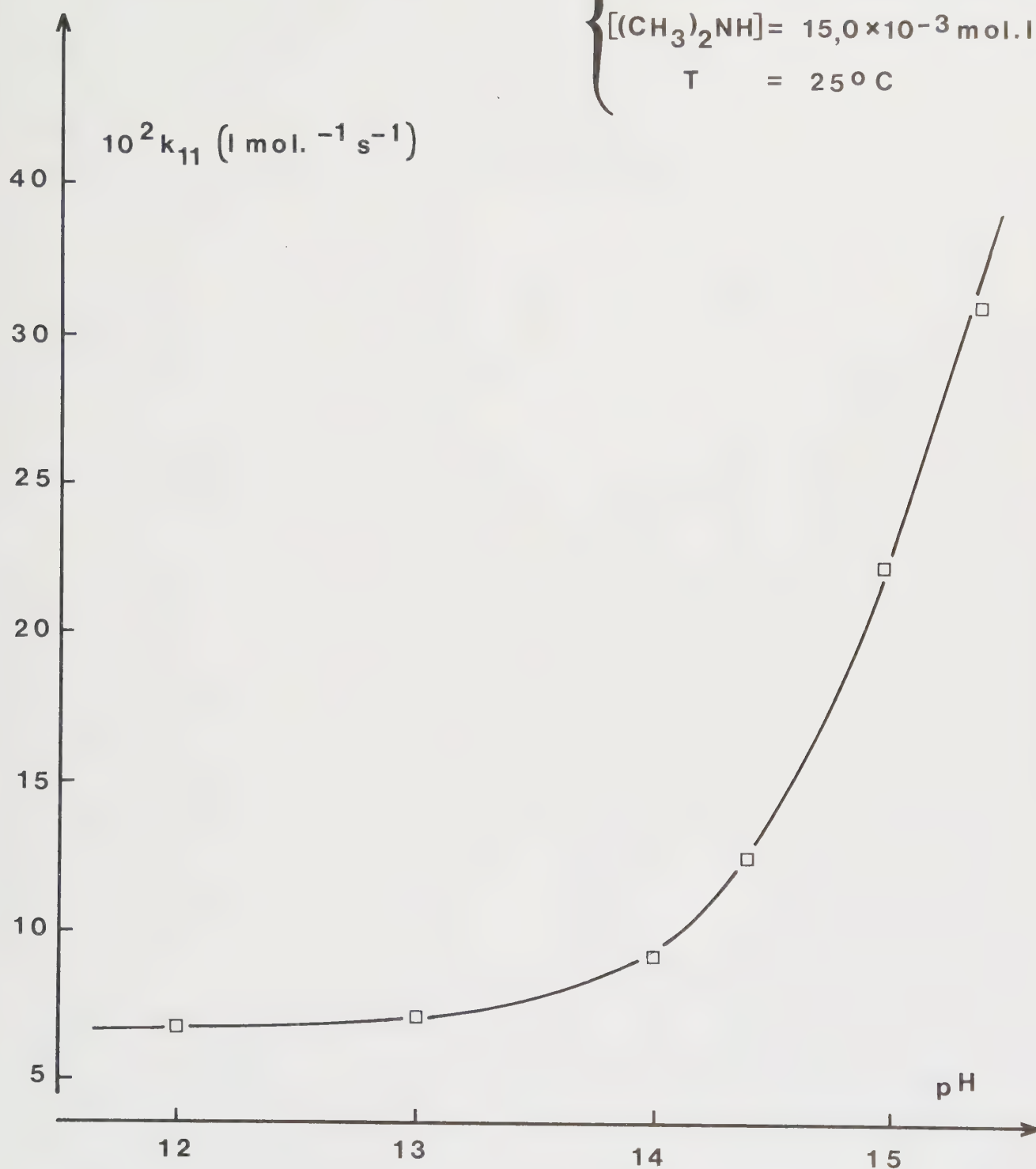
$$[46] \quad k_{11} = (d[\text{UDMH}] / dt)_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}]_0 [\text{DMA}]_0$$

Les valeurs numériques obtenues pour k_{11} sont consignées dans le Tableau XIX. Les premières colonnes donnent la composition en NH_2Cl et NaOH ainsi que les valeurs de la fonction acide H qui représente la valeur du pH en milieu basique très concentré. Elles ont été obtenues en interpolant graphiquement les données de SCHWARZENBACH et SULZBERGER (102). Les colonnes suivantes donnent la pente k_{12} obtenue expérimentalement à partir de la courbe $\text{Log}[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 / [\text{NH}_2\text{Cl}]_t = f(t)$, la constante d'hydrolyse $k_{31}=k_{30}[\text{OH}^-]$ et les constantes k_{11} déterminées respectivement à partir de NH_2Cl et N_2H_4 .

Comme dans le cas de l'hydrazine, la constante de vitesse k_{11} dépend du pH. On observe un phénomène de catalyse basique et la courbe $k_{11} = f(\text{pH})$ présente deux domaines distincts (figure 43).

- à $\text{pH} < 13$, la constante de vitesse de la réaction est pratiquement constante et égale à $68 \times 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$,
- à $\text{pH} > 13$, la constante de vitesse augmente d'autant plus rapidement que le pH est plus élevé.

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_2\text{Cl}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ [(\text{CH}_3)_2\text{NH}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \\ T = 25^\circ \text{C} \end{array} \right.$$



REACTION MONOCHLORAMINE - DIMETHYLAMINE
Evolution de la constante de vitesse k_{11} en
fonction du pH

k_{11} est donc la somme de deux termes dont l'un dépend de la concentration des ions (OH^-) :

$$[47] \quad k_{11} = k_{10} + k'_{10} (\text{OH}^-)^\gamma$$

k_{10} , k'_{10} et γ sont déterminés, comme dans le cas de l'hydrazine, en écrivant que la quantité $\log (k_{11} - k_{10})$ s'exprime linéairement en fonction du pH :

$$[48] \quad \log (k_{11} - k_{10}) = \log k'_{10} - \gamma \text{p}K_e + \gamma \text{pH}$$

La valeur de k_{10} est ajustée de façon à rendre la relation [48] linéaire.

Les résultats sont présentés dans le Tableau XX et la figure 44. On trouve :

$$k_{10} = 67,7 \cdot 10^{-3} \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_{10} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma = 0,90$$

La déviation de 10 % par rapport à l'unité pour γ pourrait être due à l'incertitude sur la détermination de la valeur de la fonction acide H.

I.3. Influence de la température

L'énergie d'activation de la réaction de formation de l'UDMH a été mesurée entre 25 et 61°C dans le domaine où k_{11} ne dépend pas du pH et pour des concentrations initiales en NH_2Cl et en DMA respectivement égales à $3 \cdot 10^{-3}$ et $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

La variation de $k_{11} \simeq k_{10}$ est conforme à la loi d'Arrhénius et la courbe exprimant $\log k_{11}$ en fonction de $1/T$ est une droite.

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[DMA] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

T = 25°C

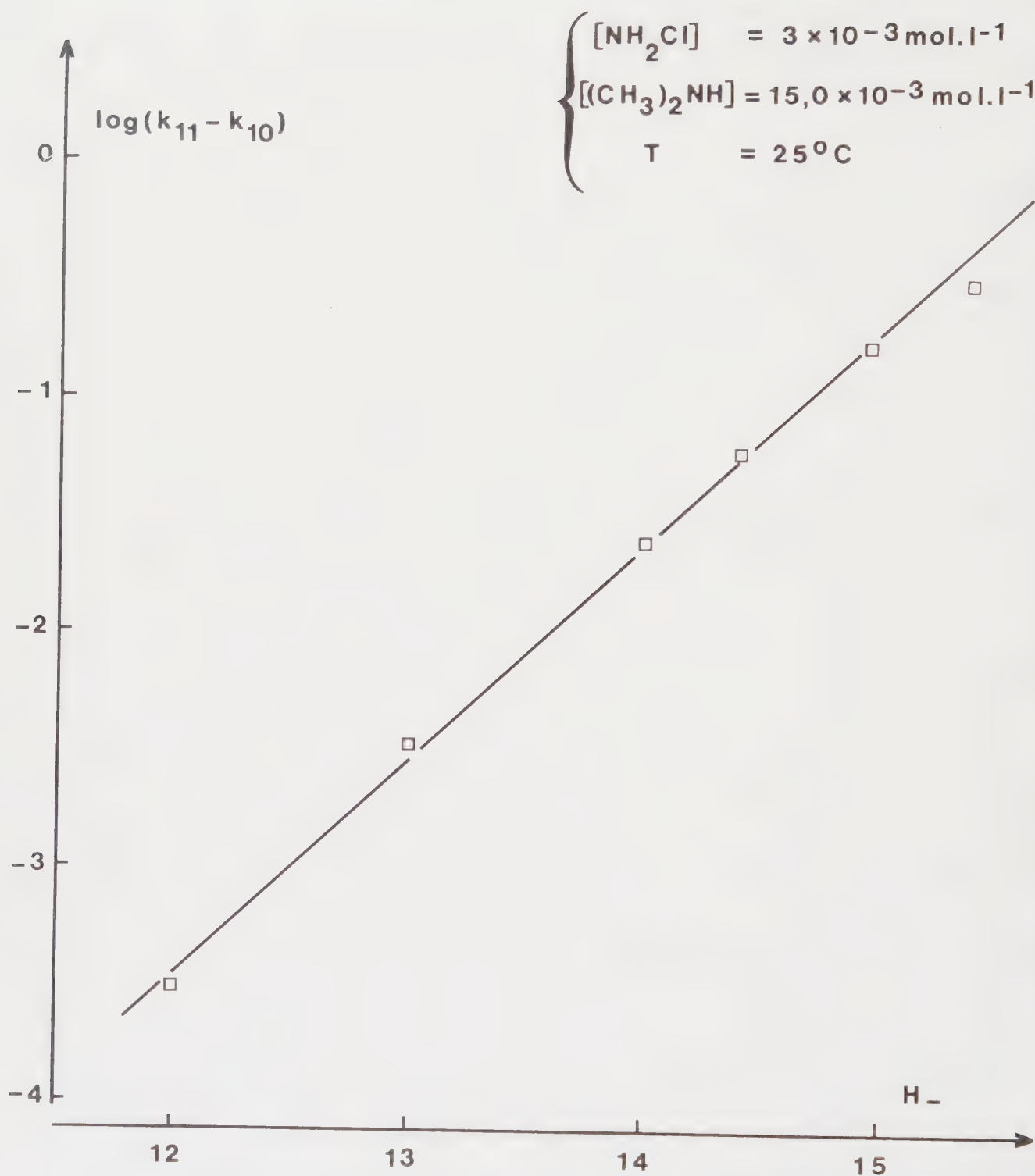
$10^3 [NH_2Cl]$ (mol.l ⁻¹)	[NaOH] (mol.l ⁻¹)	H ₋	k ₁₂ (mn ⁻¹)	10 ⁶ k ₃₁ (s ⁻¹)	$k_{11} = \frac{k_{12} - k_{31}}{[DMA]}$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{11} = \frac{M_O}{[DMA]_O [NH_2Cl]_O}$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)
2,98	0,01	12,00	0,061	0,47	0,068	0,066
2,95	0,10	13,00	0,065	4,70	0,071	0,068
2,90	1,00	14,00	0,080	47	0,092	0,088
2,92	2,00	14,40	0,120	118	0,125	0,120
3,00	4,00	14,95	0,226	410	0,224	0,215
2,82	6,00	15,35	0,345	1080	0,311	0,270

TAB^{LEAU} XX

EFFET CATALYTIQUE DES IONS OH⁻

(Détermination de k₁₀ et γ)

[NaOH] (mol.l ⁻¹)	H ₋	$\frac{k_{12} - k_{30}}{[DMA]} - k_{10}$ (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	log ₁₀ (k ₁₁ - k ₁₀)
0,01	12,00	3,0 x 10 ⁻⁴	- 3,52
0,10	13,00	3,3 x 10 ⁻³	- 2,48
1,00	14,00	2,43 x 10 ⁻²	- 1,61
2,00	14,40	5,73 x 10 ⁻²	- 1,24
4,00	14,95	1,56 x 10 ⁻¹	- 0,81
6,00	15,40	2,41 x 10 ⁻¹	- 0,61



REACTION MONOCHLORAMINE - DIMETHYLAMINE
Effet catalytique des ions OH^-

Relation linéaire $\log(k_{11} - k_{10}) = \log k'_{10} - \gamma p k_e + \gamma p H$
Détermination de k_{10} et γ

- Fig 44 -

On en déduit l'énergie d'activation :

$$E_{11} = E_{10} = 14,85 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

et le facteur de fréquence :

$$A_{11} = A_{10} = 5,62 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

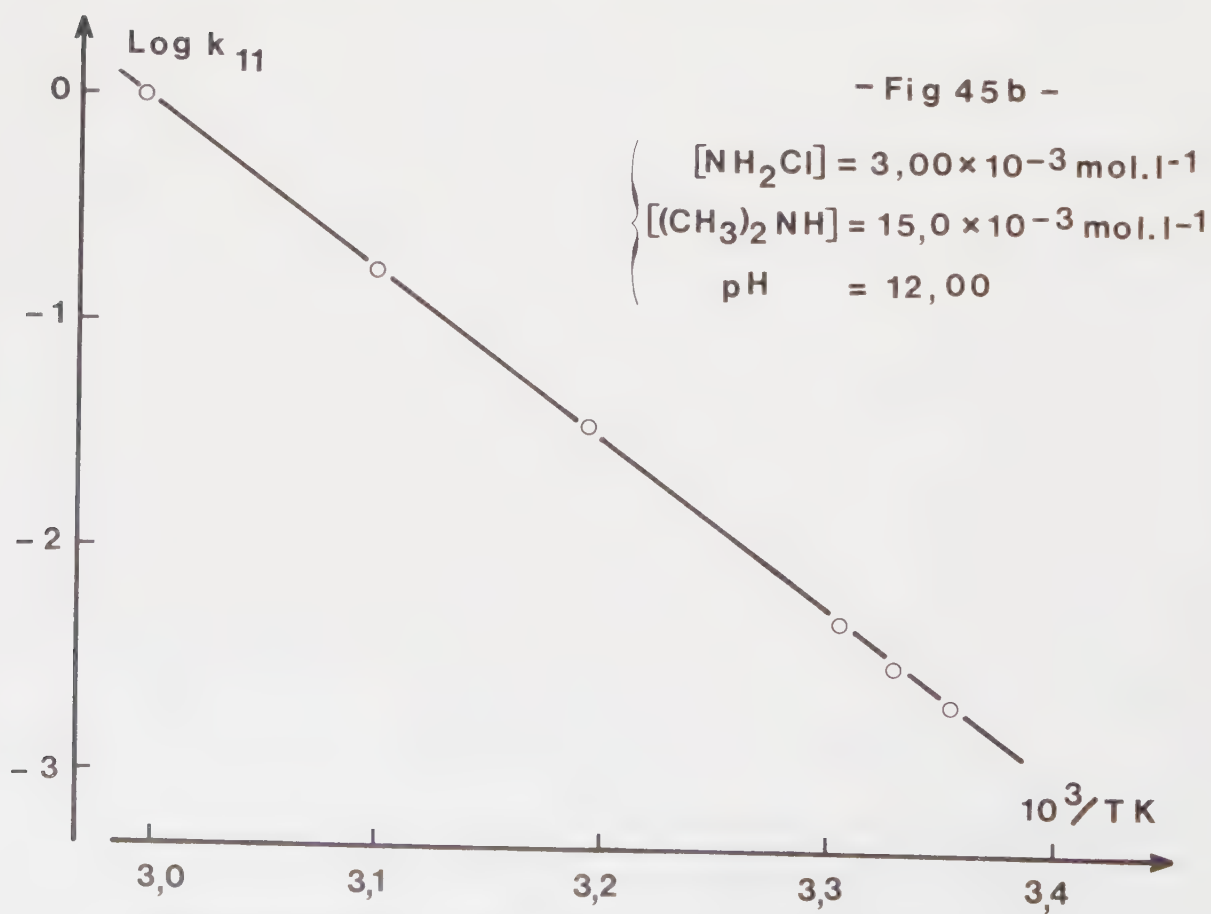
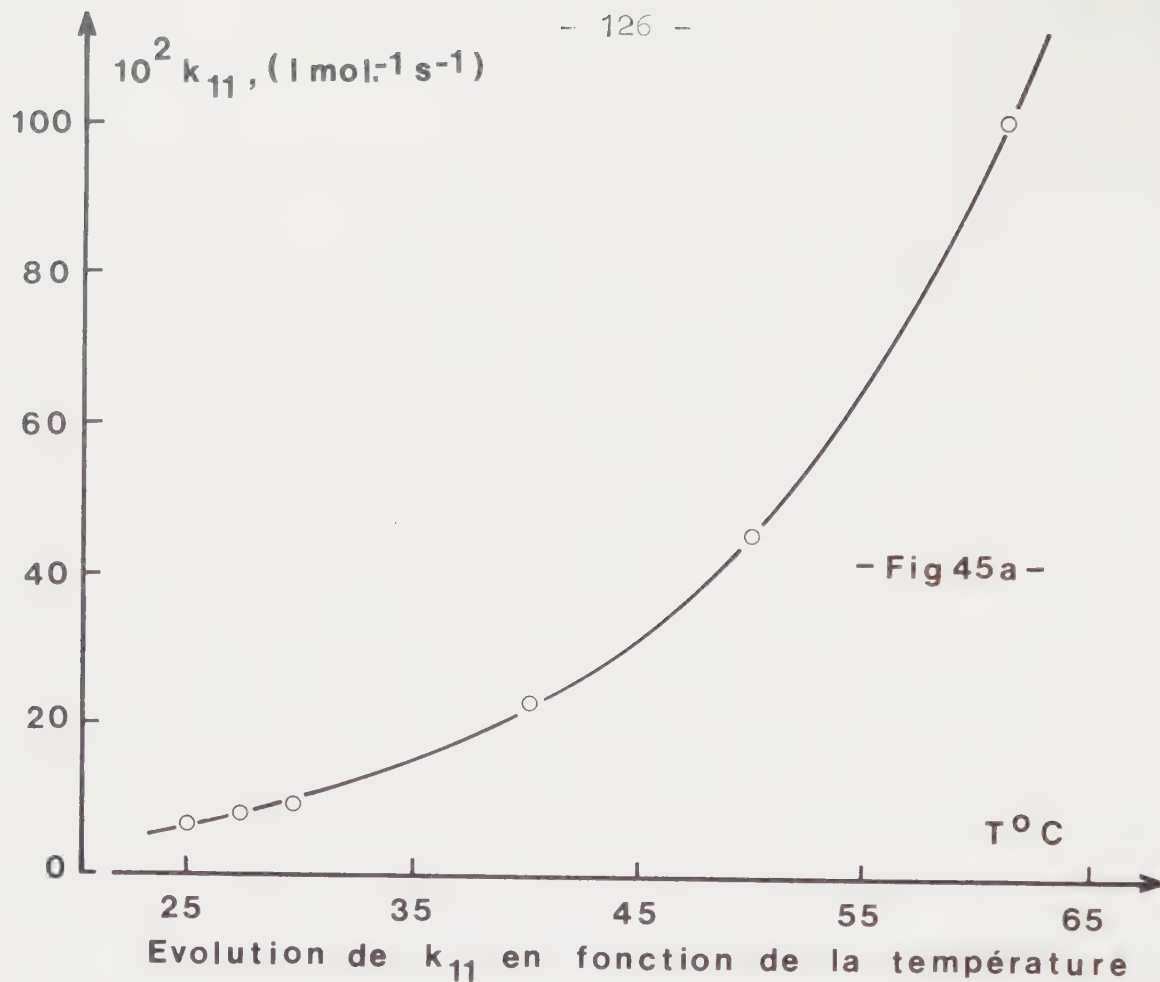
Le Tableau XXI et les figures 45_a et 45_b présentent les résultats d'ensemble.

TABLEAU XXI

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH
(Influence de la température)

T°C	T K	k_{11} (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)
25	298	68 x 10 ⁻³
* 27,3	300,3	81 x 10 ⁻³
29,6	302,6	96,5 x 10 ⁻³
40,2	313,2	231 x 10 ⁻³
49,8	322,8	456 x 10 ⁻³
61,0	334,0	1000 x 10 ⁻³

* Essai ponctuel effectué
par ANBAR et YAGIL



Détermination de l'énergie d'activation
 CINETIQUE DE FORMATION DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE
 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

II - DEGRADATION DE L'UDMH EN PRESENCE DE MONOCHLORAMINE

A mesure qu'elle se forme, l'UDMH réagit sur la monochloramine présente dans le milieu réactionnel et les phénomènes très complexes, ne sont pas encore élucidés de façon quantitative.

La réaction est étudiée par spectrophotométrie en utilisant les mêmes techniques expérimentales que pour les autres études cinétiques.

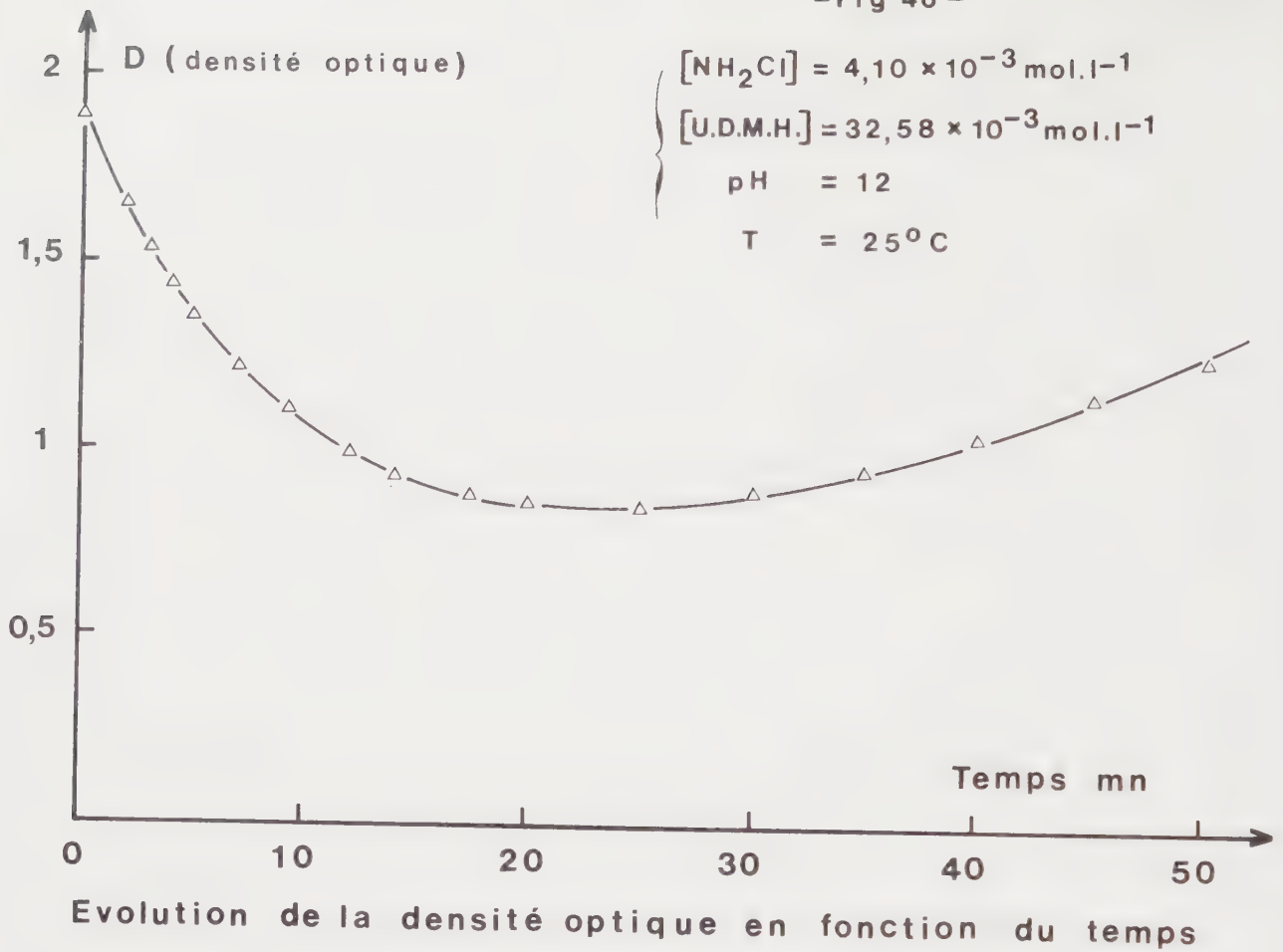
* A pH 9,18 (solution tamponnée par le borax), une solution titrant respectivement 3.10^{-3} et $1,5.10^{-3}$ mol.l⁻¹ en 1,1-diméthylhydrazine et en monochloramine se décompose presque instantanément à 25°C. Parmi les produits de dégradation, on obtient du tétraméthyltétrazène-2 : $(CH_3)_2 N - N = N - N (CH_3)_2$.

Ce composé, qui colore les solutions en jaune, peut être identifié par son spectre UV, caractéristique (103).

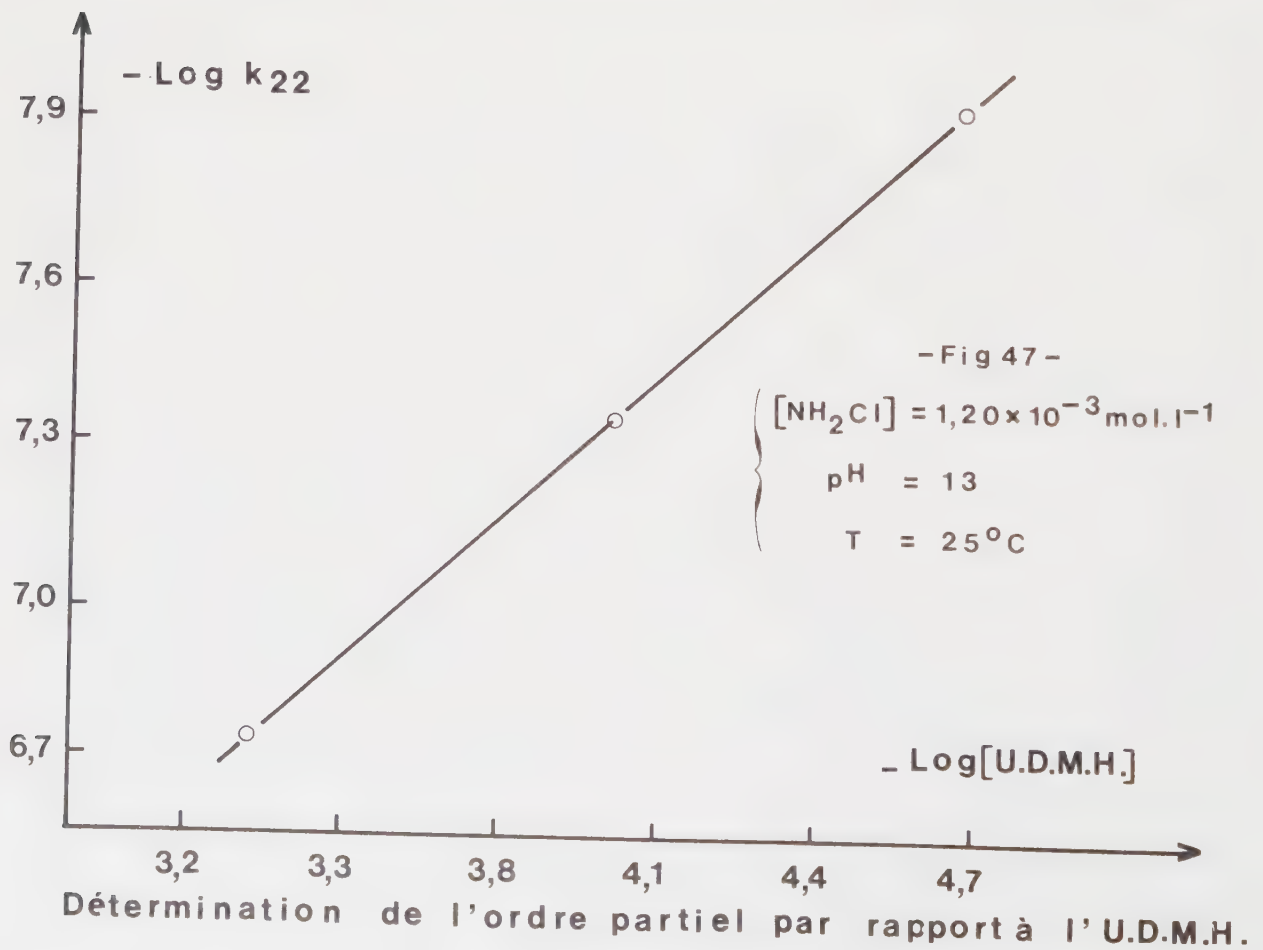
En milieu basique, on observe deux bandes d'absorption situées respectivement à 277 et 245 nm tandis qu'en milieu acide on n'obtient plus qu'une bande à 236 nm.

* La vitesse de réaction diminue quand le pH augmente. Les essais effectués à pH 12 montrent (figure 46) que l'intensité de la bande d'absorption de la monochloramine diminue, passe par un minimum et augmente en fonction du temps. En même temps, le maximum de la bande d'absorption se déplace de 243 à 236 nm. Le composé formé au cours de la réaction et présentant une bande à 236 nm a été identifié à la S.E.P. : il s'agit de la formaldéhyde 1,1-diméthylhydrazone.

-Fig 46 -



-Fig 47 -



II.1. Ordre partiel par rapport à la monochloramine

Il a été établi, à pH 12, à partir des vitesses de décomposition de la monochloramine en présence d'un excès d'UDMH :

$$dx / dt = k_{22} x^{\alpha}$$

où x représente la concentration molaire de la monochloramine.

Après intégration, on a :

• pour $\alpha \neq 1$

$$[49] \quad \frac{1}{x^{\alpha-1}} - \frac{1}{x_0^{\alpha-1}} = (\alpha - 1) k_{22} t$$

• pour $\alpha = 1$

$$[50] \quad \text{Log} \frac{x_0}{x_t} = k_{22} t$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau XXII ; k_{22} a été évalué pour trois valeurs de α et de la concentration en monochloramine, en limitant le calcul au quart du temps de réaction, pour éviter l'influence de la bande d'absorption parasite.

Seule l'hypothèse d'une réaction du premier ordre en NH_2Cl est cohérente avec les résultats.

On obtient, à 25°C et pH 12 :

$$k_{22} = 115 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

II.2. Ordre partiel par rapport à l'UDMH

Les mesures ont été effectuées à pH 13 pour une concentration de $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en NH_2Cl et sur un intervalle de concentration de $9,35$ à $36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en UDMH. Les résultats sont présentés dans le Tableau XXIII. Les constantes de vitesse ont également été déterminées en limitant le calcul au quart de

temps de réaction pour les mêmes raisons que précédemment. La courbe $\text{Log } k_{22} = f(\text{Log}[\text{UDMH}])$ est une droite de pente $\beta = 0,90$ (figure 47).

TABLEAU XXII

OXYDATION DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE
(Détermination de l'ordre partiel par rapport à NH_2Cl)

pH = 12

T = 25°C

$10^3[\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3[\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)	Ordre 1 $10^5 k_{22}$ (s ⁻¹)	Ordre 2 k_{22} (l.mol ⁻¹ s ⁻¹)	Ordre 3 k_{22} (l ² .mol ⁻² s ⁻¹)
1,46	32,40	115	0,82	583
3,00	32,40	111	0,40	145
4,10	32,58	112	0,31	82

TABLEAU XXIII

Détermination de l'ordre partiel par rapport à l'UDMH

pH = 13

T = 25°C

$10^3[\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3[\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (s ⁻¹)	Log k_{22}
1,20	9,35	0,355	- 7,94
1,20	18,0	0,640	- 7,35
1,21	36,0	1,180	- 6,74

II.3. Stoechiométrie de la réaction

Les proportions des réactifs intervenant au cours de la dégradation de l'UDMH sont difficiles à déterminer en raison de l'influence des bandes secondaires sur le dosage de l'UDMH. Cependant, les essais effectués par chromatographie à la S.E.P. montrent, pour l'instant, que $m = \delta(\text{UDMH}) / \delta(\text{NH}_2\text{Cl})$ serait voisin de 2.

La cinétique de formation de l'UDMH est régie par le système d'équations :

$$[51] \quad \left\{ \begin{array}{l} -d[\text{NH}_2\text{Cl}]/dt = (k_{11}[\text{DMA}] + k_{22}[\text{UDMH}]^\beta + k_{30}[\text{OH}^-])[\text{NH}_2\text{Cl}] \\ d[\text{UDMH}]/dt = (k_{11}[\text{DMA}] - m k_{22}[\text{UDMH}]^\beta)[\text{NH}_2\text{Cl}] \\ -d[\text{DMA}]/dt = k_{11}[\text{DMA}][\text{NH}_2\text{Cl}] \end{array} \right.$$

avec $\beta = 0,90$ et $m \simeq 2$.

III - ETUDE DU RENDEMENT

III.1. Influence du rapport $[\text{DMA}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$

Le rendement dépend, à un pH donné, des proportions relatives des réactifs. Ainsi, à $T = 25^\circ\text{C}$ et pH 12, il augmente de 20 % lorsque le rapport des concentrations initiales $[\text{DMA}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$ passe de 2 à 20 (figure 48, Tableau XXIV). On constate, d'autre part, que le rendement diminue progressivement au cours de la réaction et, comme dans le cas de l'hydrazine, ce phénomène est dû à l'oxydation de l'UDMH par la monochloramine.

TABLEAU XXIV

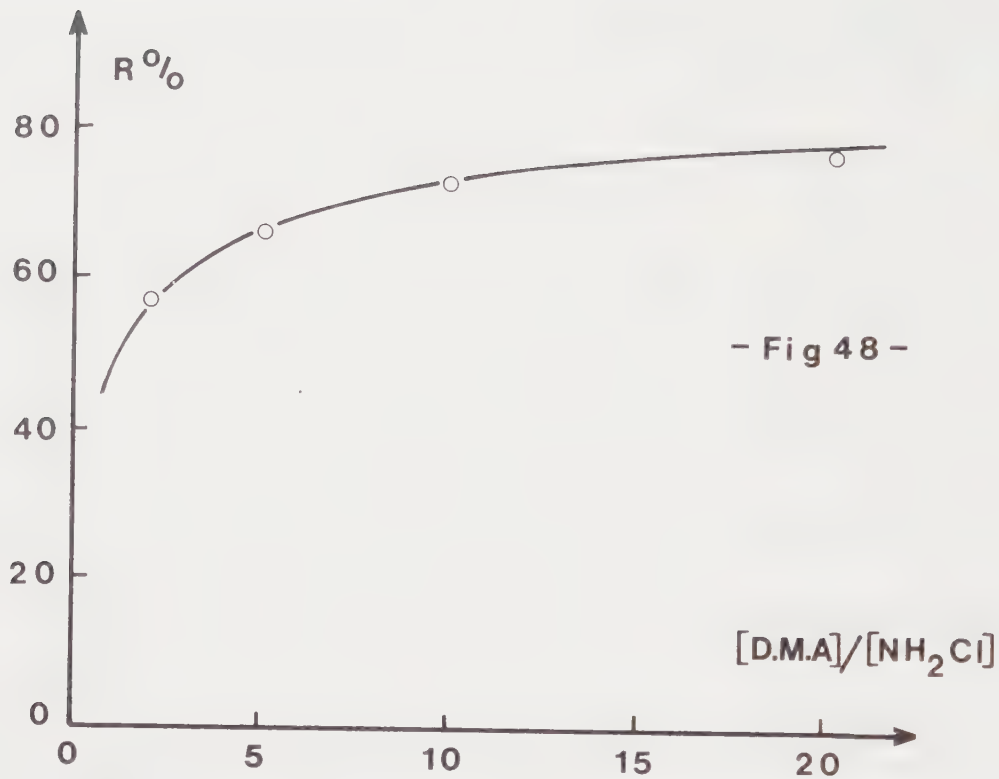
CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Influence du rapport des concentrations initiales)

pH = 12,00

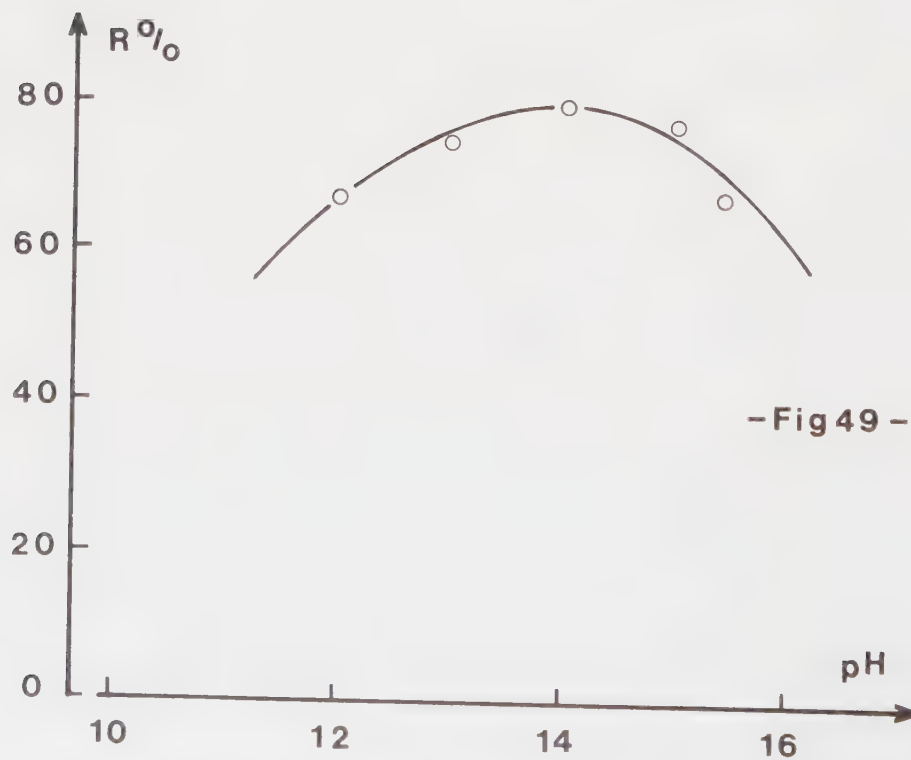
T = 25°C

$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3 [\text{DMA}]$ (mol.l ⁻¹)	$P = [(\text{DMA})/(\text{NH}_2\text{Cl})]_{t=0}$	R % Rdt en UDMH
2,95	6	2,03	57
2,98	15	5,02	66
2,88	30	10,4	72
2,96	60	20,2	76



- Fig 48 -

Evolution du rendement en fonction du rapport
des concentrations initiales



- Fig 49 -

Evolution du rendement en fonction du pH
CINETIQUE DE FORMATION DE LA 1,1-DIMETHYLDRAZINE

III.2. Influence du pH

La figure 49 et le Tableau XXV traduisent la variation du rendement en fonction du pH à 25°C. On observe que celui-ci évolue suivant une courbe présentant un maximum situé au voisinage de pH 14 (1 mol.l^{-1} en soude). Par analogie avec les phénomènes obtenus dans le cas de l'hydrazine, ce résultat peut s'interpréter qualitativement de la façon suivante : il y a superposition de trois réactions :

1. formation de l'UDMH,
2. oxydation de l'UDMH par NH_2Cl ,
3. hydrolyse de NH_2Cl en milieu alcalin.

En milieu peu basique, il y a compétition entre les réactions 1 et 2. La vitesse de réaction 2. diminue quand le pH augmente et le rendement s'accroît.

En milieu très basique intervient l'hydrolyse de la monochloramine et il y a compétition entre 1. et 3.

TABLEAU XXV
CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH
(Influence du pH)

Concentrations initiales			H_-	R % Rdt en UDMH
$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l^{-1})	$10^3 [\text{DMA}]$ (mol.l^{-1})	$[\text{NaOH}]$ (mol.l^{-1})		
2,98	15	0,01	12,00	67
2,95	15	0,1	13,00	74
2,90	15	1	14,00	79
2,92	15	2	14,40	77
3,00	15	4	14,95	77
2,82	15	6	15,35	67

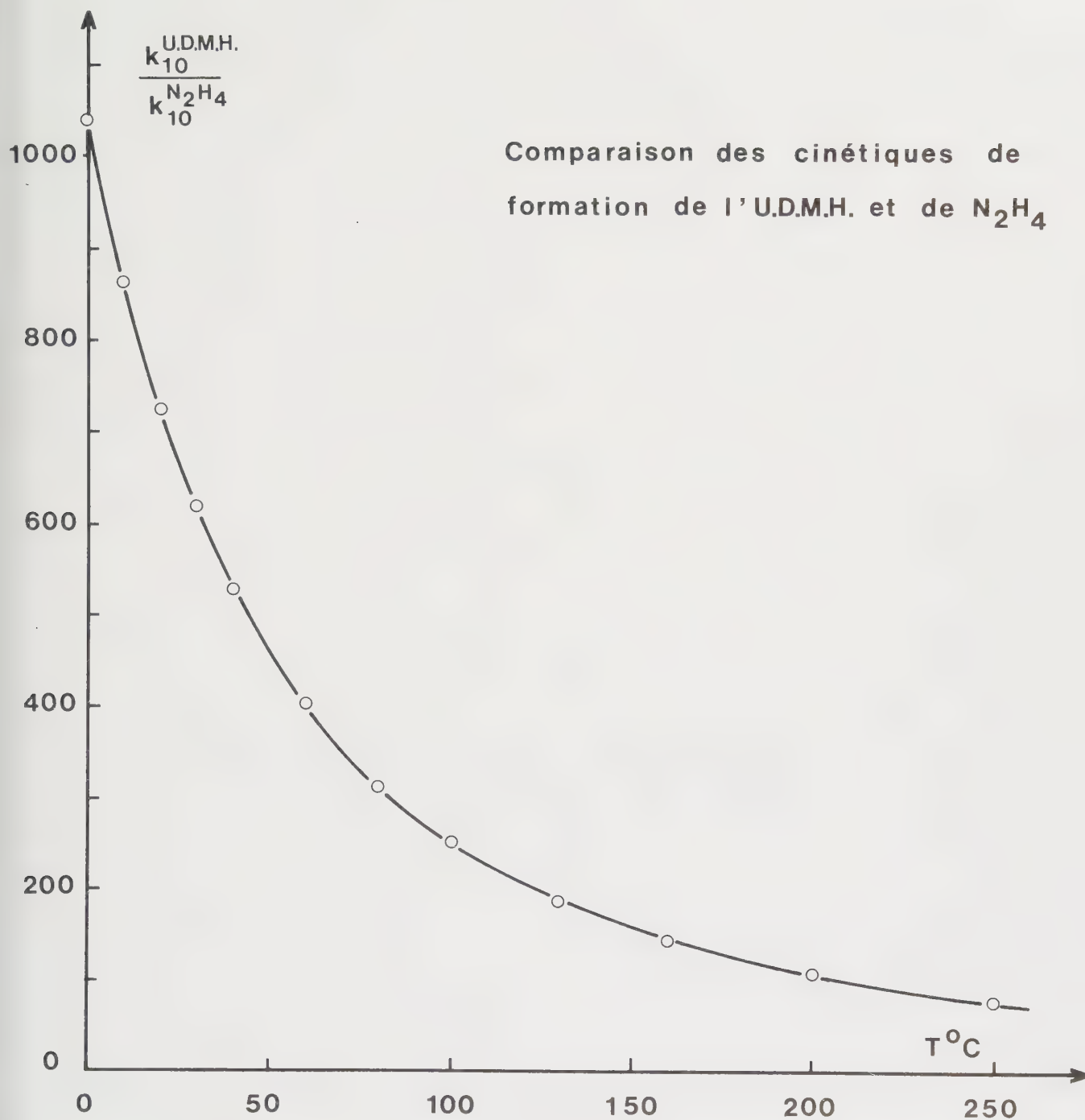
IV - COMPARAISON AVEC L'HYDRAZINE

Les cinétiques de formation de l'UDMH et de l'hydrazine obéissent aux mêmes lois : les constantes de vitesses sont toutes deux indépendantes de la concentration en ions OH^- jusqu'à pH 13,5, mais elles n'ont pas le même ordre de grandeur à température ordinaire.

$$\text{Pour } \text{N}_2\text{H}_4 \quad : k_{20} = 1,05 \cdot 10^9 \exp(-17.700/RT) \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Pour } (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \quad : k_{20} = 5,62 \cdot 10^9 \exp(-14.850/RT) \text{ l.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La variation du rapport des constantes en fonction de la température est donnée dans la figure 50 ; en particulier, à 25°C, $k_{\text{UDMH}} = 670 \times k_{\text{hyd}}$.



Evolution du rapport des constantes de vitesse de formation de la 1,1-diméthylhydrazine et de l'hydrazine en fonction de la température (domaine indépendant du pH).

- Fig 50 -

C H A P I T R E VI

ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'HYDRAZINE ET
D'HYDRAZINES SUBSTITUÉES ASYMETRIQUES

Comme nous l'avons vu, le procédé Raschig conduit à des solutions diluées avec des rendements médiocres.

L'étude des réactions qui interviennent au cours de la formation de l'hydrazine ou de la diméthylhydrazine asymétrique nous a permis de préciser les conditions à réaliser au cours de la deuxième étape pour améliorer le rendement.

Il s'agit donc maintenant d'examiner la synthèse dans son ensemble, dans le but de porter remède aux inconvénients du procédé Raschig.

En particulier, il faut préciser les conditions de préparation de la monochloramine et définir les possibilités d'enrichissement de la solution finale en hydrazine (ou en hydrazines substituées).

L'étude a été développée dans le cas de la synthèse de la diméthylhydrazine asymétrique.

I - PREPARATION DE LA MONOCHLORAMINE

Lorsqu'on mélange une solution d'eau de javel à 48° chlorométrique à une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque, la température s'élève très fortement et un dégagement d'azote se produit.

Le rendement en monochloramine peut varier suivant les conditions opératoires entre zéro et 95 %. Il dépend essentiellement de la température, des proportions relatives des réactifs et du pH.

I.1. Influence de la température

Le rendement réactionnel, évalué par rapport à l'hypochlorite, est d'autant plus grand que la température est plus basse. Les différents réactifs sont donc refroidis à -10°C avant d'être mélangés : le système eau-NaOCl, établi par SANFOURCHE et GARDENT (104), montre que la température de cristallisation d'une eau de javel à 48° chlorométrique est un peu inférieure à -10°C.

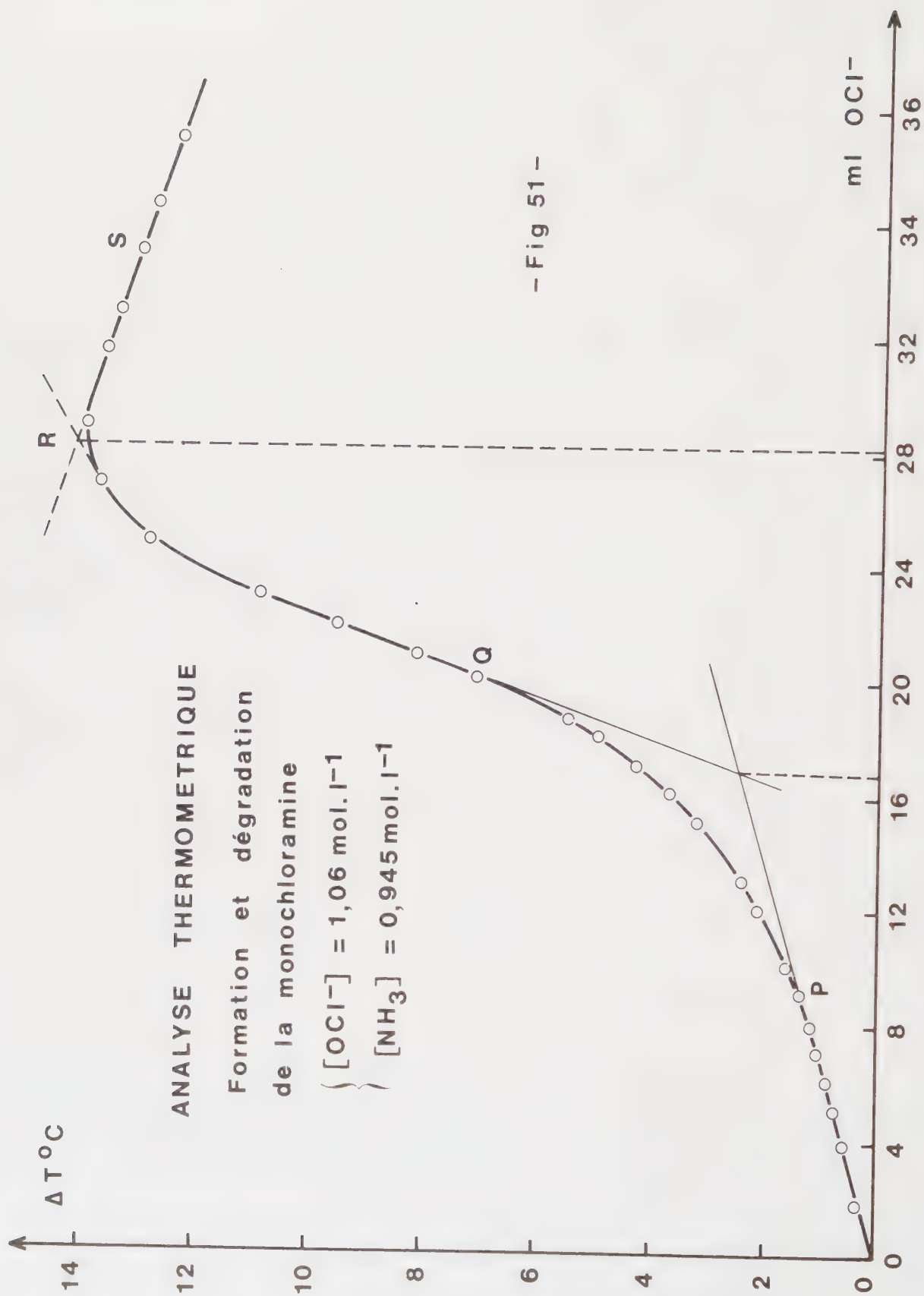
I.2. Influence des proportions relatives des réactifs

Cette étude a été conduite au laboratoire dans le cadre d'un D.E.S., par R. ABRAHAM, qui a mesuré la chaleur de réaction entre OCl^- et NH_3 , à +3°C, en solution diluée.

Les conclusions du travail sont les suivantes :

* la chaleur dégagée est plus importante et le rendement en monochloramine plus faible lorsqu'on verse l'ammoniaque dans l'hypochlorite que lorsqu'on procède en sens inverse ;

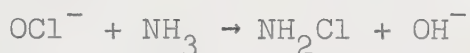
* les courbes d'analyse thermométrique obtenues par addition d'hypochlorite à l'ammoniaque présentent deux brisures (figure 51). On a formation puis dégradation de la monochloramine et il y a compétition entre ces réactions qui sont toutes deux exothermiques ;



- Fig 51 -

* la chaleur de réaction rapportée à une mole d'hypochlorite dépend des proportions relatives des réactifs (figure 52). Les mesures sont effectuées en ajoutant de l'eau de javel à une quantité calculée d'ammoniaque de façon que le volume total, après addition, soit constant et que le rapport $R = [\text{NH}_3]/[\text{OCl}^-]$ varie approximativement entre 0 et 18,8.

. lorsque $R > 1$, la réaction est quantitative et correspond à l'équation :



avec $\Delta H_1 = - 7,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

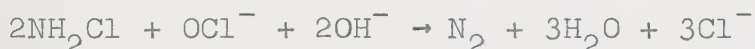
. lorsque $R < 1$, la chaleur dégagée augmente considérablement et passe par un maximum au voisinage de $R = 2/3$. La stoechiométrie de la réaction globale s'en déduit :



L'enthalpie de réaction calculée pour $R < 2/3$ est constante et égale à :

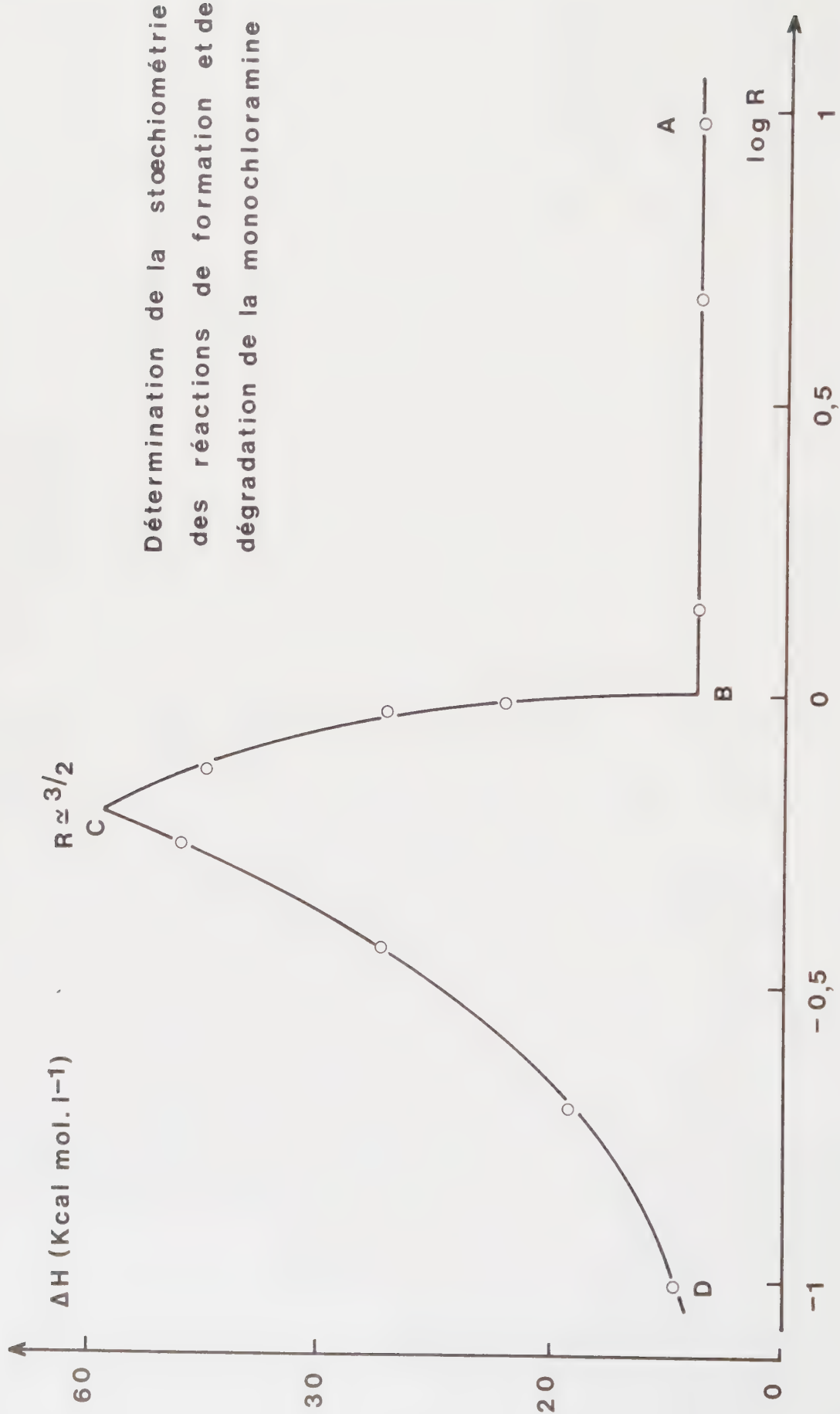
$$\Delta H_3 = - 190,0 \text{ Kcal}$$

. la réaction de dégradation de la monochloramine s'obtient par combinaison des deux équations précédentes ; elle s'écrit :



avec $\Delta H_2 = 0,5 \Delta H_3 - \Delta H_1 = - 87,2 \text{ Kcal.mol}^{-1}$.

Pour préparer NH_2Cl en solution concentrée, il est donc nécessaire d'avoir un excès suffisant d'ammoniaque : celui-ci a été fixé à 4 moles par mole d'hypochlorite.



- Fig 52 -

I.3. Influence du pH

Les études précédentes ont montré que la monochloramine était instable en solution aqueuse et que le pH où la vitesse de décomposition était la moins rapide se situait autour de 10,5.

Il n'est cependant pas certain que ce domaine de stabilité maximale corresponde aux conditions optimales de formation. Pour le vérifier, nous avons étudié l'influence du pH en ajoutant de la soude ou du chlorure d'ammonium à la solution d'ammoniaque.

L'addition de soude s'est révélée néfaste.

En présence de chlorure d'ammonium, la préparation a été effectuée à -10°C dans les conditions suivantes :

A 60 ml d'ammoniaque à 32 % en poids, on ajoute 125 ml d'eau de javel à 48° chlorométrique. Les résultats sont consignés dans le Tableau XXVI. Comme le montre la figure 53, l'addition de chlorure d'ammonium augmente considérablement le rendement de la réaction de formation de la monochloramine et, dans les conditions expérimentales réalisées, le pH le plus favorable se situe entre 9,9 et 10.

Ainsi, la zone de stabilité maximale ne coïncide pas avec la zone de rendement maximum et les meilleures conditions de préparation de la monochloramine correspondent aux données suivantes :

concentration de l'eau de javel : 48° chlorométrique ($2,14 \text{ mol.l}^{-1}$)

concentration de l'ammoniaque : 32 % en poids

rapport $([\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]) / [\text{OCl}^-] = 4$

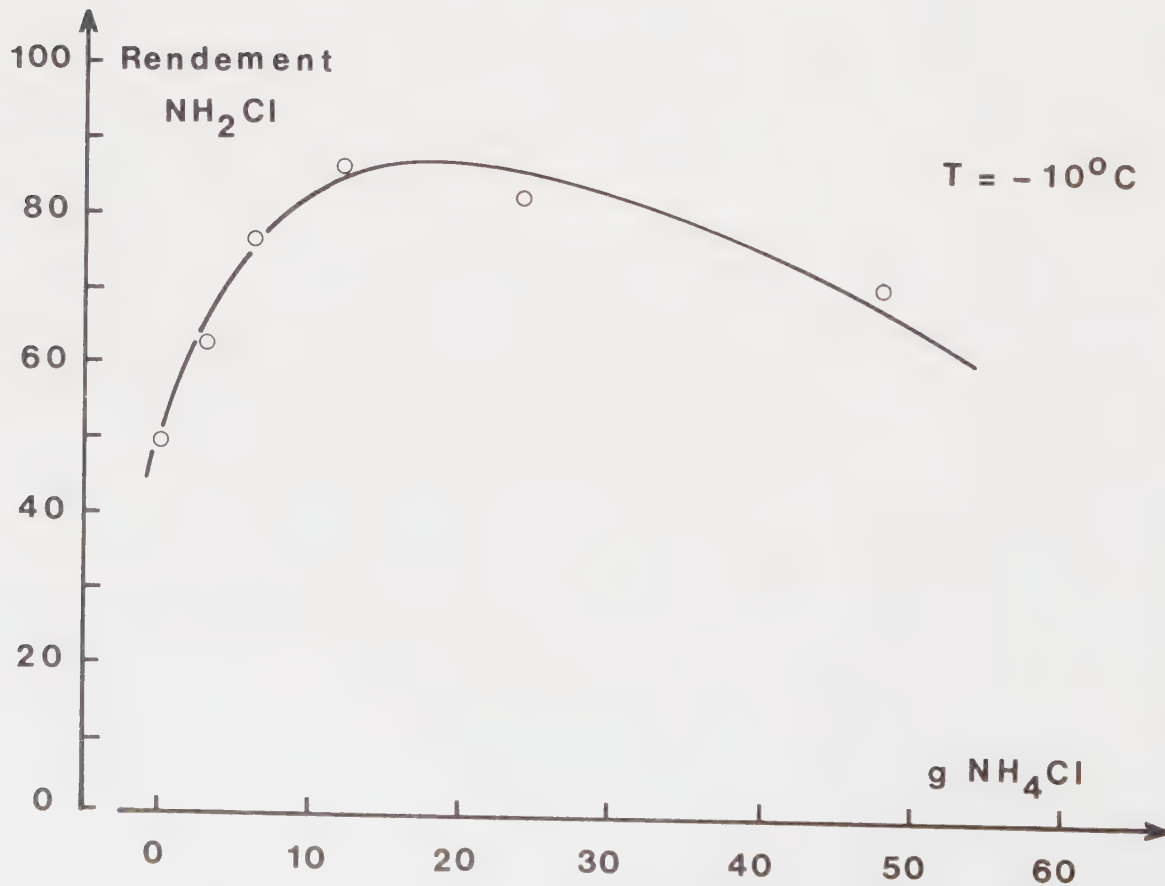
pH en fin de réaction = 9,8

Les proportions relatives de NH_4Cl et NH_3 sont données par le système :

Tableau xxvi

Réaction de formation de la monochloramine
Etude du rendement en fonction du pH

Qté NH_4Cl ajoutée g	$[\text{NH}_3]$ mol.l^{-1}	$[\text{OCI}^-]$ mol.l^{-1}	$[\text{NH}_2\text{Cl}]$ mol.l^{-1}	Rendement NH_2Cl
48	16,65	2,11	1,02	71
24	16,65	1,96	1,09	82
12	16,65	2,06	1,22	86
6	16,65	2,11	1,10	77
3	16,65	2,14	0,91	63
0	16,65	2,03	0,69	50



Evolution du rendement de formation de la monochloramine
en fonction de l'addition de chlorure d'ammonium

$$\begin{aligned} & [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 4 [\text{OCl}^-] \\ [52] \quad & [\text{NH}_3] \times [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]* = K_1 = 5,62 \cdot 10^{-10} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \\ & [\text{NH}_4^+]* = [\text{NH}_4^+] - [\text{OCl}^-] \end{aligned}$$

Les grandeurs portant un astérisque correspondent aux valeurs après réaction. La résolution de ce système à pH 9,8, en prenant pour $[\text{OCl}^-]$ la valeur approximative de 2 mol.l^{-1} , conduit à :

$$\begin{aligned} [\text{NH}_3] &= 4,67 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{NH}_4^+] &= 3,33 \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

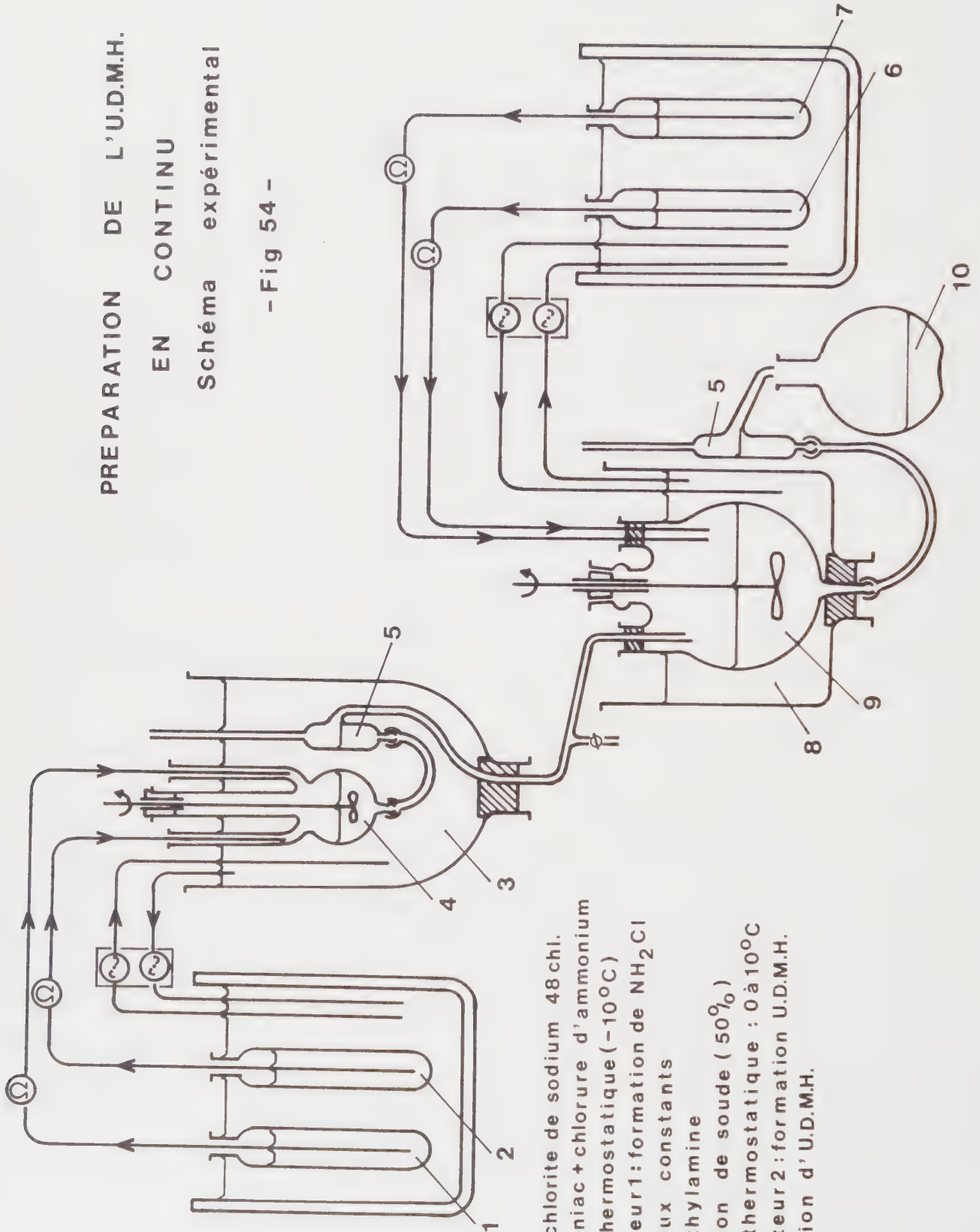
Dans ces conditions, le rendement en monochloramine, évalué par rapport à OCl^- , est supérieur à 90 % mais la monochloramine doit être utilisée ex temporanément si on veut limiter sa dégradation.

I.4. Préparation en continu de la monochloramine

Le dispositif expérimental est présenté dans la figure 54. L'eau de javel⁽¹⁾ et la solution mixte ammoniacale-chlorure d'ammonium⁽²⁾, préalablement refroidies à -10°C , sont introduites au moyen de pompes péristaltiques dans un réacteur de faible volume⁽⁴⁾. Un trop plein à niveau constant⁽⁵⁾ permet de régler le niveau dans le réacteur et, par conséquent, le temps de séjour du mélange réactionnel. L'ensemble est également refroidi à -10°C . Les débits des réactifs (10 ml/mn) ont été calculés de façon à respecter les rapports de concentrations des réactifs et à imposer dans le réacteur un temps de séjour très bref (3 minutes). Dans ces conditions, le titre de la monochloramine, à la sortie du réacteur, atteint 1 mol.l^{-1} , ce qui correspond à un rendement de 93 % par rapport à la quantité d'hypochlorite injectée.

PREPARATION DE L'U.D.M.H.
EN CONTINU
Schéma expérimental

- Fig 54 -



1. Hypochlorite de sodium 48 chl.
2. Ammoniac + chlorure d'ammonium
3. Bain thermostatique (-10°C)
4. Réacteur 1: formation de NH_2Cl
5. Niveaux constants
6. Diméthylamine
7. Solution de soude (50%)
8. Bain thermostatique : 0 à 10°C
9. Réacteur 2: formation U.D.M.H.
10. Solution d'U.D.M.H.

II - ETUDE DE L'ENCHAINEMENT DES DEUX ETAPES

II.1. Préparation en discontinu de l'UDMH

La solution de monochloramine est injectée dans un second réacteur⁽⁹⁾ contenant une solution aqueuse de diméthylamine et de soude. On suit, par des prélèvements successifs, l'évolution de la concentration en diméthylhydrazine en fonction du temps. Une solution à 3 % en poids peut être obtenue lorsque 200 ml de solution de monochloramine titrant $0,95 \text{ mol.l}^{-1}$ sont injectés en continu (en 10 mn) dans un mélange biphasé contenant 60 ml de diméthylamine à 60 % et 15 g de soude. Le rendement est de 70 % par rapport à la monochloramine injectée et le rendement global est de 65 % par rapport à l'hypochlorite de sodium (*).

En particulier, le titre est le même que l'on opère à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée d'azote.

Lorsqu'on fait varier le rapport $[\text{DMA}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$, la concentration en UDMH augmente, passe par un maximum, puis décroît (figure 55), tandis que le rendement réactionnel diminue constamment par suite de la compétition entre les réactions de formation et de dégradation de l'UDMH.

On peut fixer les conditions optimales à :

$$\text{rapport } [\text{DMA}]_0/[\text{NH}_2\text{Cl}]_{\text{total}} = 3,4$$

$$\text{rapport } [\text{NaOH}]/[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,0$$

II.2. Préparation en continu

La diméthylamine (solution à 60 % en poids)⁽⁶⁾, la soude (solution à 50 % en poids)⁽⁷⁾ et la monochloramine ($0,90$ à 1 mol.l^{-1} suivant le titre initial de l'eau de javel en hypochlorite) sont injectées simultanément dans le même réacteur⁽⁹⁾ (figure 54) d'un volume de 2 l. Les débits sont ajustés de façon à obtenir des rapports $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$ et $[\text{NaOH}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$ constants

(*) Dans le meilleur des cas, la concentration obtenue était de 3,4 %, soit rendement de 80 % par rapport à NH_2Cl .

Préparation de l'U.D.M.H. en discontinu

Réacteur 1
(continu)

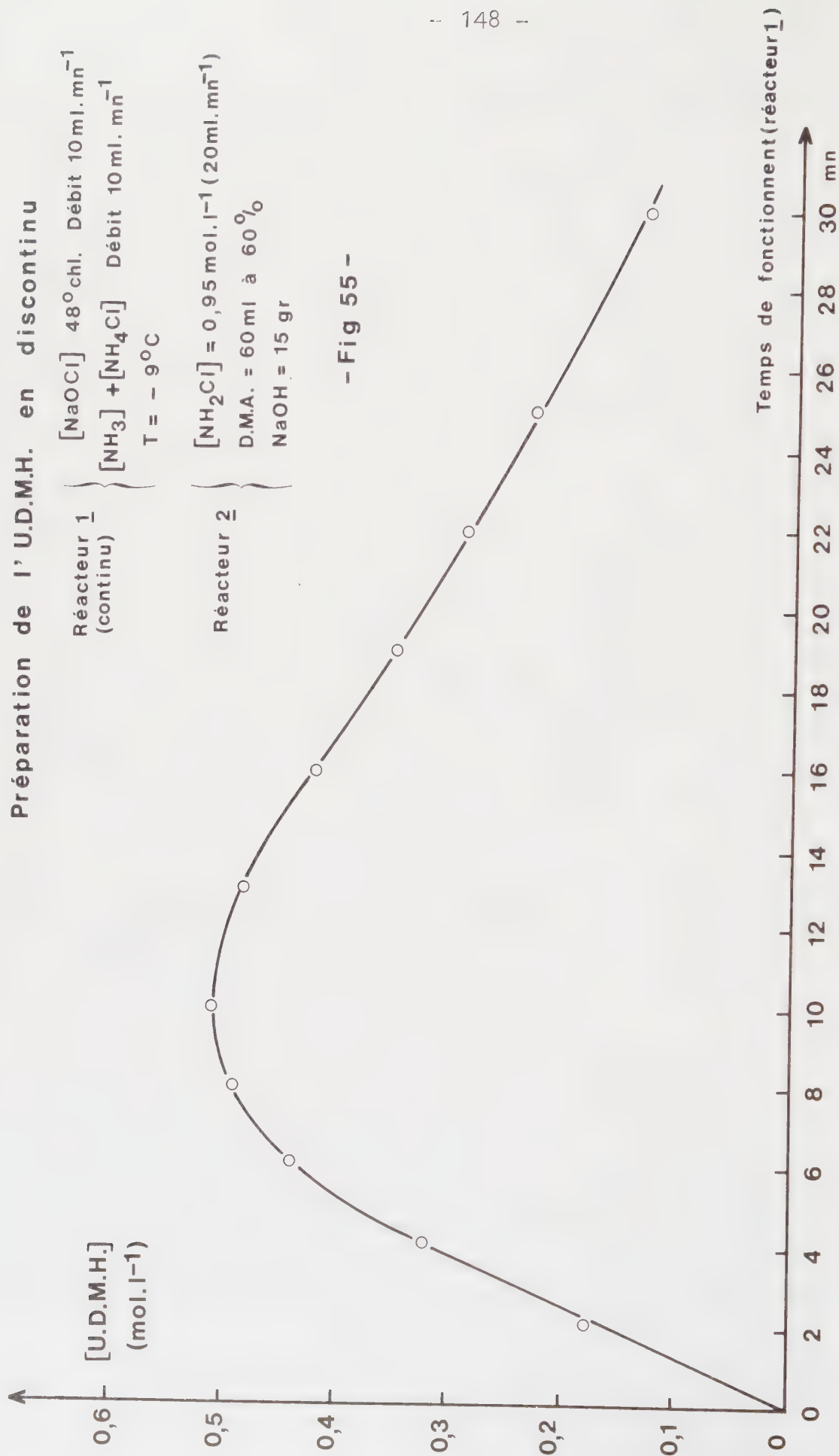
$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NaOCl}] = 48^\circ \text{chl. Débit } 10 \text{ ml. mn}^{-1} \\ [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{Cl}] \quad \text{Débit } 10 \text{ ml. mn}^{-1} \end{array} \right.$

$T = -9^\circ \text{C}$

Réacteur 2

$\left\{ \begin{array}{l} [\text{NH}_2\text{Cl}] = 0,95 \text{ mol. l}^{-1} (20 \text{ ml. mn}^{-1}) \\ \text{D.M.A.} = 60 \text{ ml à } 60\% \\ \text{NaOH} = 15 \text{ gr} \end{array} \right.$

- Fig 55 -



EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN U.D.M.H. EN FONCTION
DE LA QUANTITE DE MONOCHLORAMINE INJECTEE

et réglables à volonté.

Le temps de séjour dans le réacteur est ajusté au moyen d'un niveau constant.

La concentration finale en UDMH et le rendement sont étudiés en fonction des proportions relatives des réactifs et du temps de séjour.

L'étude n'est pas complètement achevée : elle permet, pour l'instant, de préciser les points suivants :

- lorsqu'on réalise les conditions identiques à celles de la marche en discontinu, la concentration en diméthylhydrazine est plus faible (1,5 à 2,5 % en poids) ;

- pour obtenir un fonctionnement régulier, sans évolution ultérieure des solutions, il est nécessaire d'augmenter le rapport $[(CH_3)_2NH]/[NH_2Cl]$ jusqu'à la valeur 4 au moins ;

- l'utilisation de diméthylamine anhydre n'améliore pas, pour l'instant, le fonctionnement du réacteur.

III - POSSIBILITES D'ENRICHISSEMENT DE LA SOLUTION FINALE EN HYDRAZINE

Il n'est pas possible d'améliorer encore de façon substantielle les rendements qui, dans l'état actuel des travaux, atteignent 95 % pour la préparation de monochloramine et 75 % pour la deuxième étape.

Il en résulte que, dans les meilleures conditions possibles de préparation par le procédé Raschig, la teneur en diméthylhydrazine asymétrique dans la solution ne peut dépasser 3 à 4 %.

C'est donc la dilution des réactifs qui est la cause essentielle de la faible teneur en hydrazine des solutions finales.

Pour améliorer la synthèse, il faut, d'une part, trouver un moyen pour séparer à bon compte l'hydrazine substituée du milieu réactionnel et, d'autre part, augmenter sa concentration.

Les solutions adoptées pour l'extraction de l'hydrazine peuvent, en général, être transposées dans le cas de ses dérivés substitués.

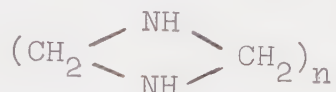
Le plus souvent, l'hydrazine est extraite de la solution par distillation (105). On est alors obligé d'effectuer une suite d'opérations onéreuses :

- . chasser l'ammoniac,
- . dessaler,
- . concentrer en utilisant des évaporateurs à multiples effets.

La distillation peut aussi être effectuée en présence d'un aldéhyde ou d'une cétone qui donnent avec N_2H_4 des hydrazones ou des azines volatiles (106 à 111).

On peut également précipiter N_2H_4 sous la forme d'une combinaison peu soluble :

- . sulfate acide d'hydrazinium qui permet une extraction à 85 % de l'hydrazine du milieu,
- . azines peu solubles obtenues par exemple avec le benzaldéhyde ou l'acétophénone. L'aldéhyde formique donne également un précipité très peu soluble de formalizines :



- . composés de coordination ; on peut citer par exemple : $ZnCl_2, 2N_2H_4$ qui a fait l'objet d'un brevet récent (112) et $CoSO_4, 3N_2H_4$ (113). Dans le dernier cas, la récupération de l'hydrazine à partir du complexe n'est pas facile.

AUDRIETH et MOHR (114) ont proposé de concentrer les solutions diluées par congélation partielle et séparation de glace.

Signalons, à ce propos, que par cristallisation au-dessous de -80°C d'un mélange d'hydrate d'hydrazine et d'ammoniac (15 %), on obtient de l'hydrazine anhydre (115).

Parmi d'autres procédés, on peut indiquer encore l'extraction liquide-liquide, la distillation azéotropique et la déshydratation par le sulfate de sodium.

Pour augmenter la concentration pondérale, nous avons pensé à effectuer la réaction en milieu biphasé, en mettant à profit la solubilité de la monochloramine dans les solvants organiques non miscibles à l'eau (116).

III.1. Etude de la synthèse de la 1,1-diméthylhydrazine en milieu biphasé

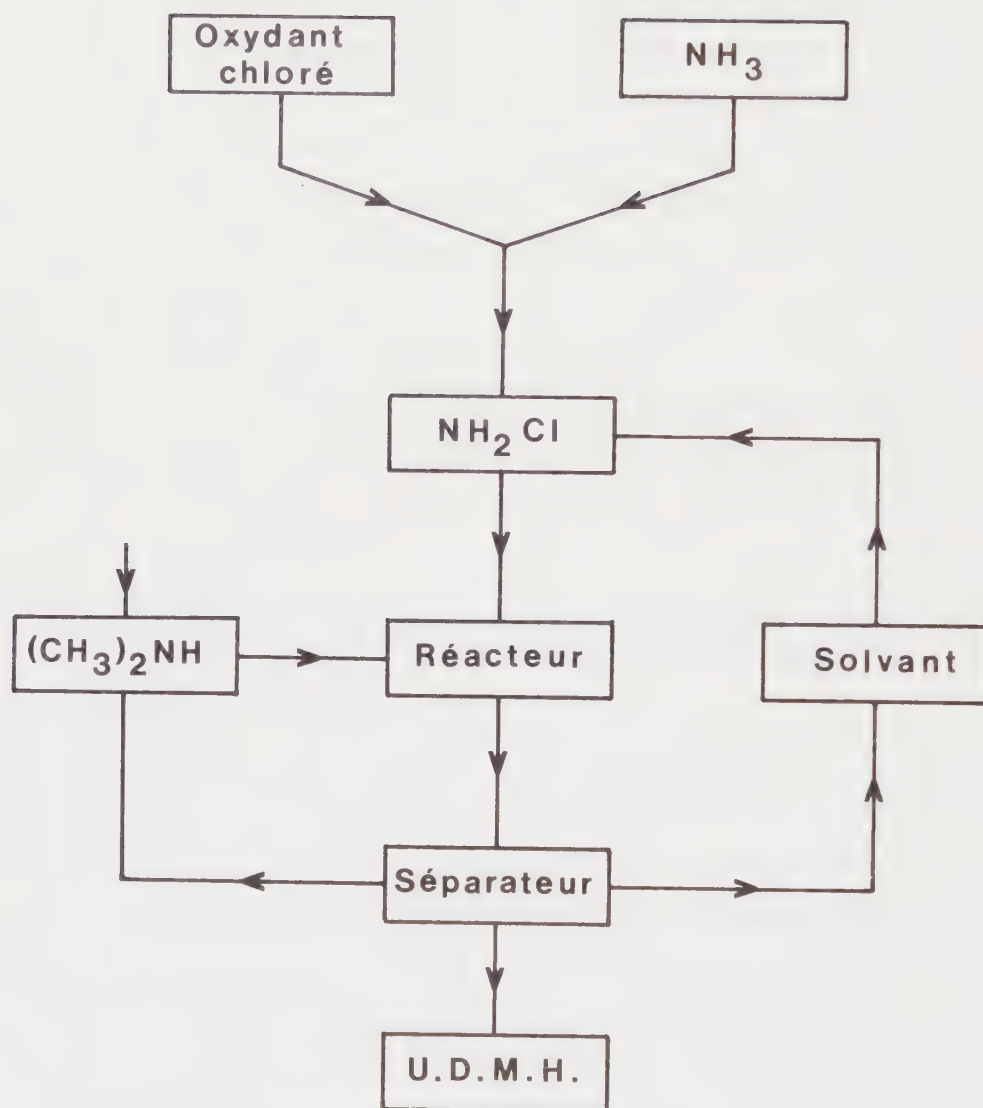
La monochloramine, préparée dans les conditions décrites précédemment par action de l'eau de javel sur une solution d'ammoniac et de chlorure d'ammonium, est extraite de la phase aqueuse par un solvant non ou faiblement miscible à l'eau.

La diméthylhydrazine est ensuite obtenue, en milieu biphasé, par action de la monochloramine dissoute dans le solvant sur une solution aqueuse de diméthylamine en milieu alcalin.

Le schéma de principe est représenté dans la figure 56.

L'utilisation d'un solvant permet :

- . de conserver la monochloramine dans un milieu où elle est stable,
- . de la concentrer par simple évaporation si le solvant est suffisamment volatil,



PREPARATION DE L' U.D.M.H. EN
MILIEU BIPHASE

Schéma de principe

- . d'apporter au milieu réactionnel des quantités importantes de monochloramine sans diluer le milieu.

Cette étude a nécessité :

- . le choix d'un solvant,
- . l'obtention de solutions concentrées de monochloramine dans ce solvant,
- . la détermination des coefficients de partage des réactifs entre le solvant et la solution aqueuse.

III.1.1. Choix du solvant

Il doit répondre aux critères suivants :

- . coefficient de partage aussi grand que possible,
- . grande solubilité et grande stabilité de la monochloramine,
- . coefficients de partage de la diméthylamine et de la diméthylhydrazine aussi faibles que possible,
- . possibilité de concentrer la monochloramine dans le solvant,
- . faible solubilité dans l'eau et ininflammabilité.

Plusieurs produits ont été étudiés : éther éthylique, éther diisopropylique, chlorure de méthylène, cyclohexane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, monochlorobenzène, toluène, xylène, benzène. L'éther éthylique a été retenu, pour les études de laboratoire, malgré son inflammabilité et sa solubilité dans l'eau, en raison de la valeur élevée du coefficient de partage, des possibilités de concentration et de la stabilité de la monochloramine dans le solvant.

III.1.2. Coefficient de partage de la monochloramine entre l'éther et l'eau

A 25 ml d'une solution diluée de monochloramine saturée en éther, on ajoute un volume égal de solution d'éther saturée d'eau. Le mélange, maintenu à température constante, est agité jusqu'à équilibre. La monochloramine est dosée par des prélèvements effectués dans les deux phases.

L'équilibre de partage se déplace au cours du temps par suite de la dégradation de la monochloramine en phase aqueuse et les résultats doivent être extrapolés au temps $t = 0$.

En saturant la solution aqueuse en chlorure de sodium, le coefficient de partage passe de 1,0 à 1,4. L'addition de chlorure d'ammonium est également favorable.

III.1.3. Coefficients de partage de la diméthylamine et de la diméthylhydrazine

Ils ont été établis en utilisant le même protocole. Les résultats concernant la diméthylamine sont présentés dans le Tableau XXVII et la figure 57.

Le rapport $[\text{UDMH}]_{\text{eau}} / [\text{UDMH}]_{\text{éther}}$ est égal à 145 à 20°C, ce qui permet de négliger la fraction d'UDMH présente dans la phase éthérée.

Le coefficient de partage de la diméthylamine augmente lorsque la température diminue et, dans ces conditions, il est préférable de préparer la diméthylhydrazine à température aussi basse que possible.

III.1.4. Concentration de la monochloramine dans l'éther

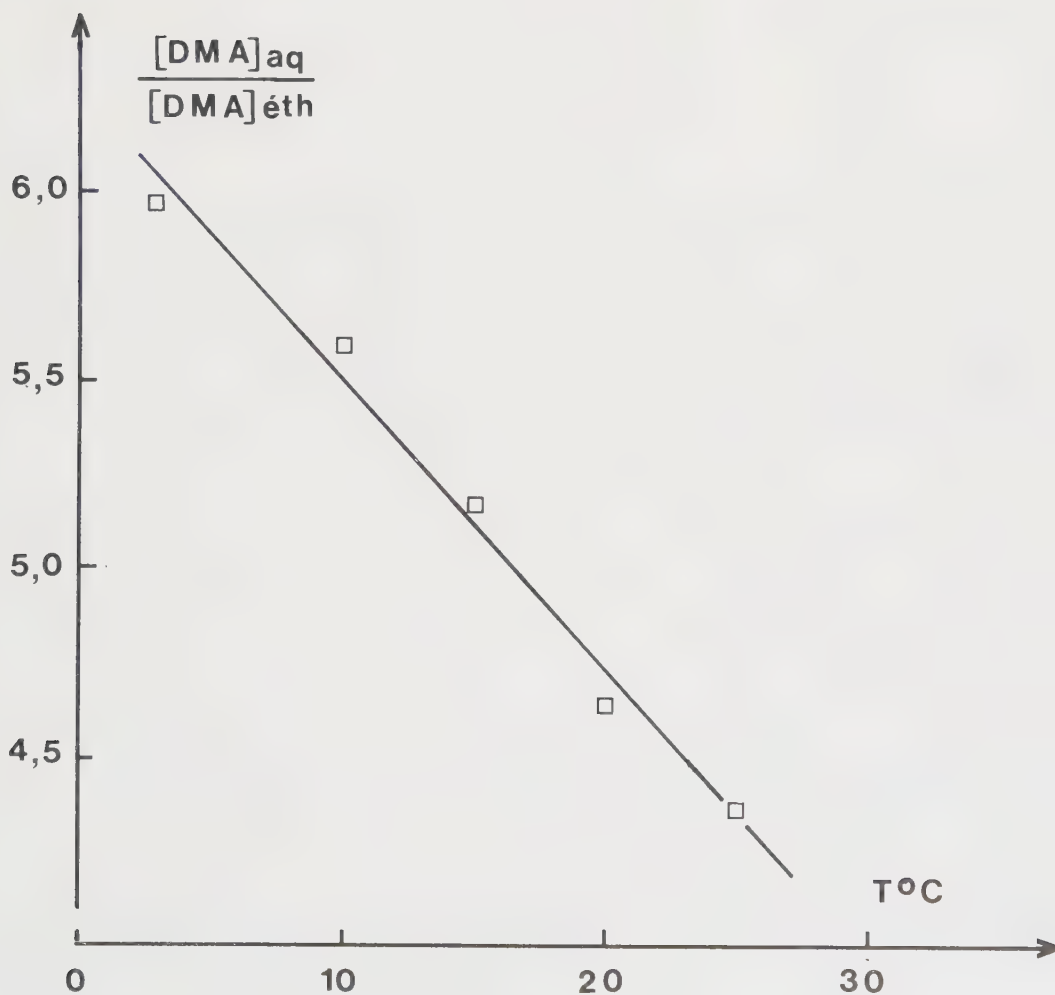
Deux méthodes ont été utilisées :

- . distillation de solutions aqueuses sous pression réduite (figure 58) (méthode dérivée de celle de COLEMAN et JOHNSON)(117),
- . évaporation, sous pression réduite (30 torr), de solutions éthérées. On peut obtenir ainsi une concentration supérieure à 2 mol.l^{-1} avec une perte de monochloramine inférieure à 10 % dans les conditions du laboratoire.

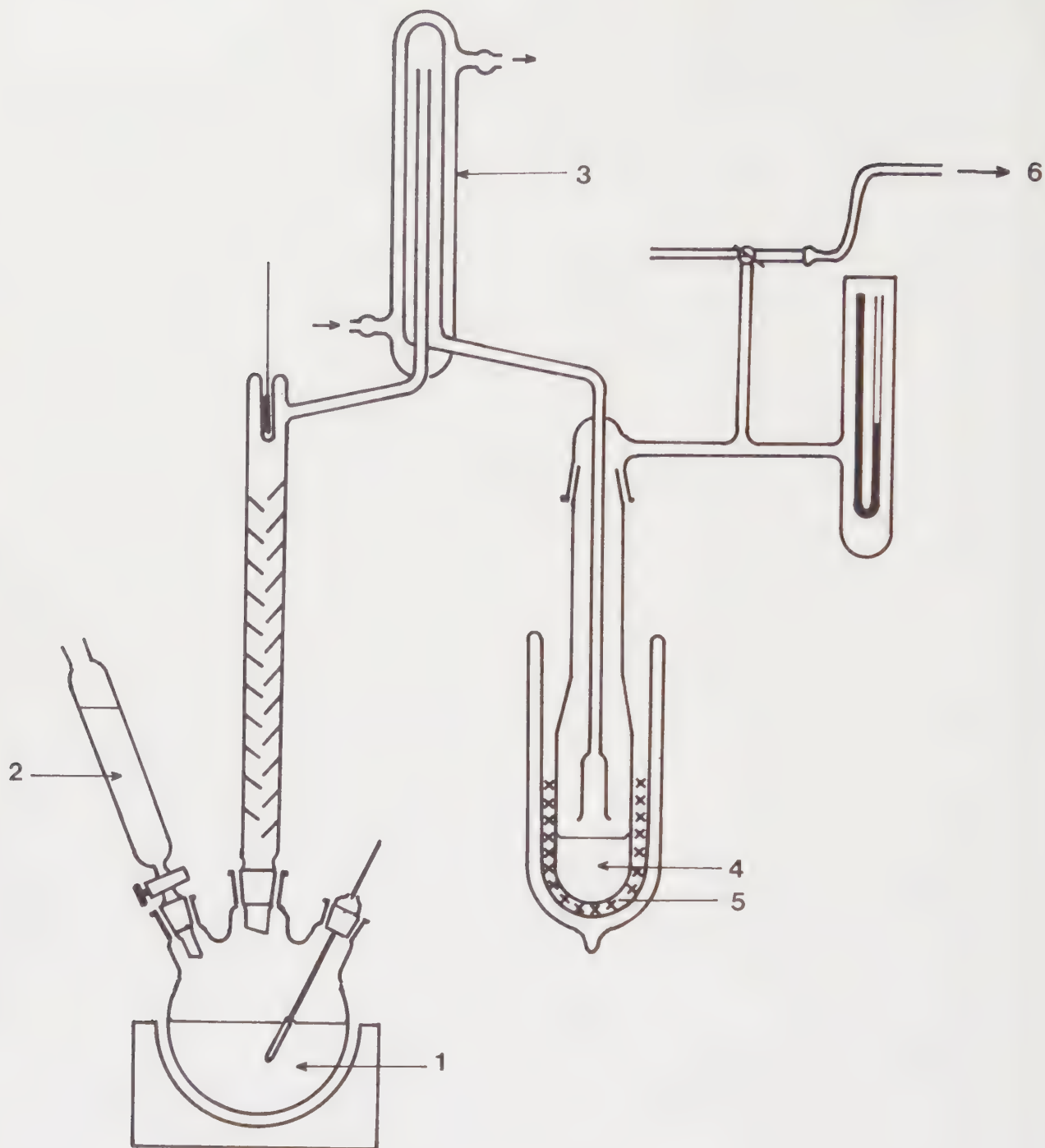
Tableau xxvii

Partage de la DMA entre l'eau et l'éther

T °C	$\frac{[DMA]}{mol.l^{-1}}$ Sol. aq. initiale	$[DMA]$ mol.l ⁻¹	$[DMA]$ mol.l ⁻¹	$\frac{[DMA]_a}{[DMA]_e}$
2,9	6,36	6,03	1,02	5,97
10	6,22	5,88	1,05	5,60
15	6,06	5,80	1,12	5,18
20	6,03	5,73	1,23	4,64
25	5,96	5,60	1,28	4,37



ETUDE DU PARTAGE DE LA DMA
ENTRE L'EAU ET L'ETHER EN FONCTION DE LA
TEMPERATURE



- 1_ Ballon de 1 litre 250ml NaOCl 1,4 mol.l⁻¹
- 2_ Ampoule à brome 270ml NH_3 1,4 mol.l⁻¹
- 3_ Réfrigérant -10°C
- 4_ Piège 150 ml d'éther éthylique
- 5_ Carboglace + acétone
- 6_ Vide 20 torr

Préparation de solution concentrée de
monochloramine dans l'éther

Dispositif expérimental

III.1.5. Préparation en milieu biphasé

L'évolution de la concentration de la diméthylhydrazine en fonction de la quantité de monochloramine a été étudiée d'abord par ajouts successifs de petites fractions de solution étherée. La méthode a permis de vérifier qu'il existe une limite d'enrichissement en diméthylhydrazine et de déterminer cette limite dans des conditions expérimentales définies.

Les mesures ont été conduites ensuite, en versant une quantité calculée de solution étherée de NH_2Cl dans la solution aqueuse de diméthylamine préalablement alcalinisée par addition d'une quantité suffisante de soude.

Les résultats sont présentés dans le Tableau XXVIII.

TABLEAU XXVIII

PREPARATION D'HYDRAZINE EN MILIEU BIPHASE

Essai	Amines		Soude g	Sol.éth. NH_2Cl		T = 0°C hydrazine	
	Vol.ml	Titre % poids		Vol.ml	Titre mol.l ⁻¹	Rdt* %	% poids
1	30 (DMA)	40	2,5	34	1,60	83	9 (UDMH)
2	30 "	40	3,5	30	2,74	70	11,5 "
3	40 "	60	4,8	80	1,69	42	14,65 "
4	40 (MMA)	35	4,8	40	1,55	68	7,1 (MMH)

* par rapport à la monochloramine

DMA : diméthylamine

MMA : monométhylamine

UDMH : 1,1-diméthylhydrazine

MMH : monométhylhydrazine

T : 0°C

Le produit brut obtenu au cours de l'essai 3 a été distillé sous la pression atmosphérique.

Deux des fractions séparées ont été analysées au laboratoire de la S.E.P. à Vernon par chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse.

Neuf composés ont été identifiés (Tableau XXIX). A titre d'exemple, le chromatogramme de la fraction 2 est présenté dans la figure 59.

Une comparaison avec le procédé Raschig montre que le rendement en monochloramine par rapport à l'hypochlorite de sodium est identique dans les deux procédés. Les différences interviennent au niveau de la deuxième étape :

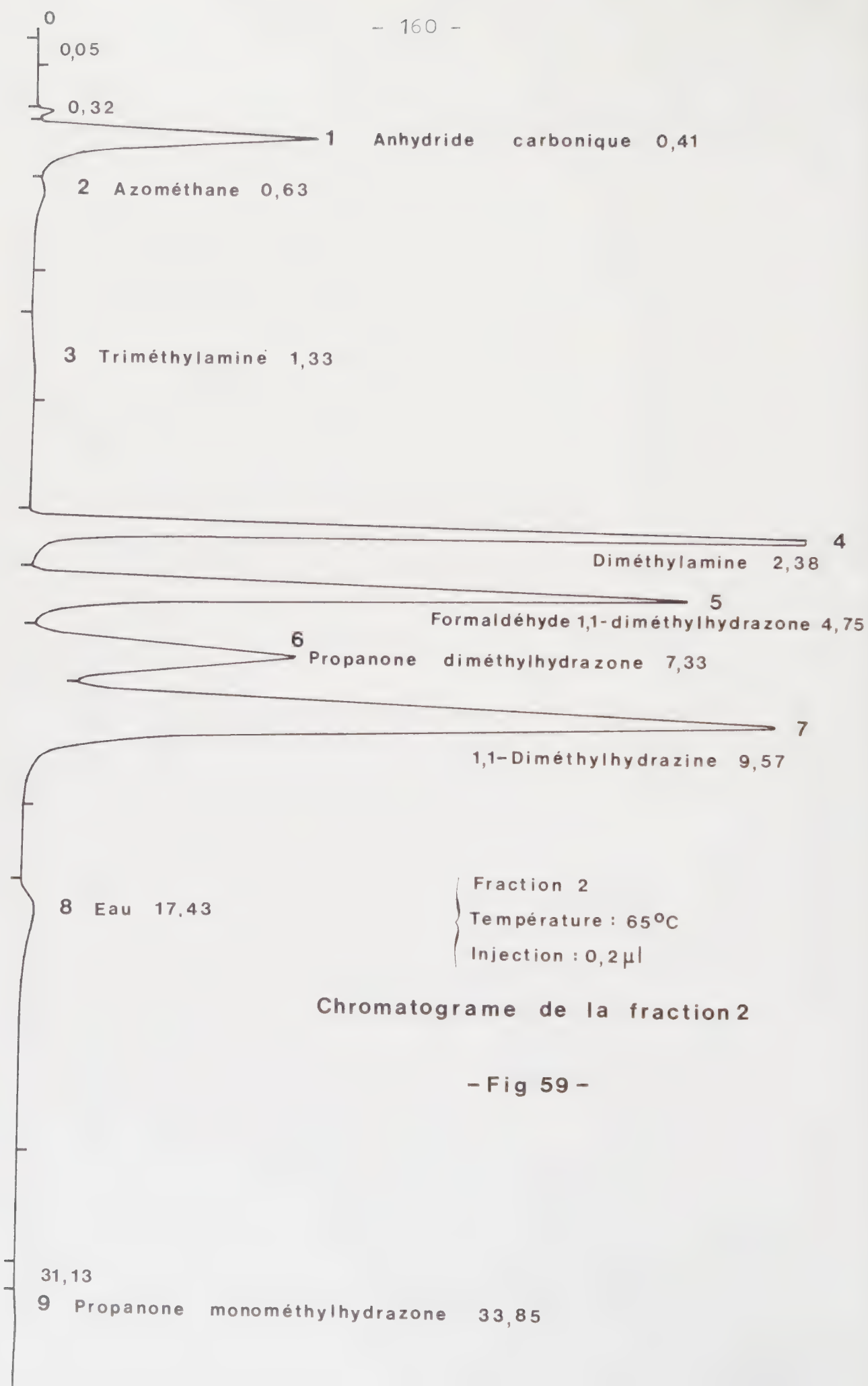
- * la méthode au solvant permet, pour une même concentration finale, d'obtenir des rendements plus élevés,

- * avec des rendements du même ordre, la concentration en poids en hydrazine est 3 à 4 fois supérieure.

TABLEAU XXIX

ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

N°	N o m	Masse molaire	F o r m u l e	Fraction 1 45 < θ _{éb} < 55°C		Fraction 2 55 < θ _{éb} < 70°C	
				Temps de rétention	Pourcentage surface	Temps de rétention	Pourcentage surface
1	anhydride carbonique	44	CO ₂	0,41	0,931	2,563	0,41
2	azométhane	58	CH ₃ -N=N-CH ₃	0,63	0,058		
3	triméthylamine	59	(CH ₃) ₃ N	1,33	0,017		
4	diméthylamine	45	(CH ₃) ₂ N-H	2,30	19,247	16,453	2,28
5	N,N formaldéhyde diméthyl hydrazone	72	(CH ₃) ₂ N-N=CH ₂	4,75	21,251	4,426	4,75
6	propanone dimé- thyl hydrazone	100	(CH ₃) ₂ N-N=C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	7,33	13,877	8,387	7,35
7	N,N diméthyl hydrazine	60	(CH ₃) ₂ N-NH ₂	9,57	42,584	49,780	9,53
8	eau	18	H ₂ O	17,43	1,568	15,877	16,91
9	propanone mono- méthyl hydrazone	86	(CH ₃) NH-N=C $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	33,85	0,368	1,383	34,07



- Fig 59 -

C O N C L U S I O N S

La préparation de l'hydrazine ou des hydrazines substituées par action de la monochloramine sur l'ammoniaque ou des amines présente de nombreuses difficultés liées à l'instabilité de la monochloramine en solution aqueuse et à la réactivité des hydrazines vis-à-vis de la monochloramine ou des produits de dégradation.

Dans ce travail, les différentes réactions susceptibles d'intervenir au cours de la synthèse ont été étudiées en fonction des concentrations, du pH et de la température.

* Les conditions de préparation de purification et de dégradation de la monochloramine ont été précisées :

- . NH_2Cl , obtenue par action de l'eau de javel sur l'ammoniaque, se décompose en présence d'un excès de réactif,

- . le rendement présente un maximum de l'ordre de 90 %, à la température -10°C , lorsque le pH est voisin de 9,8,

- . les solutions aqueuses de monochloramine peuvent être purifiées par extraction à l'éther et réextraction à l'eau,

- . les coefficients de partage entre l'eau et l'éther ont été mesurés,

- . les solutions étherées sont stables et peuvent être concentrées par simple distillation,

- . la monochloramine se décompose en milieu acide ou faiblement basique pour donner successivement NHCl_2 , NCl_3 et N_2 . Ces réactions sont auto-catalytiques. Les domaines de stabilité de la monochloramine, de la dichloramine et du chlorure d'azote sont précisés,

- . en milieu très alcalin, NH_2Cl se décompose pour conduire à l'hydroxylamine. La cinétique de la réaction est étudiée entre pH 12,7 et 14.

* Les conditions de préparation de l'hydrazine ont été étudiées :

- . N_2H_4 se forme lentement par action de la monochloramine sur l'ammoniaque. La loi de vitesse a été étudiée et l'influence des différents facteurs de la réaction précisée. Les ordres partiels, l'effet catalytique des ions OH^- ont été déterminés,

- . les réactions d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine sont complexes. La stoechiométrie de la réaction globale a été établie et la cinétique de décomposition étudiée (ordres partiels, effet catalytique des ions H^+ , énergie d'activation, facteur de fréquence),

- . les résultats permettent de définir un modèle cinétique qui traduit l'évolution de la concentration en hydrazine ainsi que le rendement réactionnel en fonction des conditions expérimentales et, par suite, d'optimiser les conditions de préparation.

* Les conditions de préparation de la diméthylhydrazine ont été étudiées :

- . la vitesse de formation de la 1,1-diméthylhydrazine par action de monochloramine sur la diméthylamine obéit aux mêmes lois que celles de l'hydrazine mais la constante de vitesse est beaucoup plus rapide,

. la dégradation, par suite de l'oxydation par la monochloramine, est très complexe et donne naissance, entre autres, suivant les conditions de pH, au tétraméthyltétrazène et au formaldéhyde diméthyl hydrazone. L'étude cinétique a permis de définir l'ordre par rapport à NH_2Cl et l'effet catalytique des ions H^+ .

* Les résultats de l'étude fondamentale ont été appliqués à la recherche des conditions de fabrication de la 1,1-diméthylhydrazine (optimisation du procédé Raschig et méthode de préparation en milieu biphasé).

* Les méthodes de préparation, ainsi définies, sont transposables à d'autres hydrazines substituées (monométhylhydrazine).

A N N E X E

TABLEAU A 1

CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE LA MONOCHLORAMINE
EN MILIEU BASIQUE

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	D $\lambda = 243 \text{ nm}$	Log D_0/D_t	$10^6 k_{31}$ (s^{-1})
0	1,37	0	0
15	1,29	0,056	6,25
30	1,22	0,116	6,44
60	1,09	0,229	6,35
90	0,98	0,340	6,30
120	0,87	0,454	6,31
150	0,78	0,563	6,25
180	0,70	0,672	6,21
210	0,62	0,793	6,29
300	0,44	1,147	6,37
330	0,39	1,256	6,34
360	0,35	1,365	6,32
420	0,270	1,624	6,44

TABLEAU A 2

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,55 \text{ (} 0,035 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,25	0	0	0
12	2,07	112	7	0,08
22	1,98	96	16	0,17
38	1,79	100	25	0,25
50	1,67	99	32	0,33
64	1,46	112	45	0,45
80	1,25	122	57	0,51
90	1,16	123	70	0,53
96	1,07	124	84	0,58
105	1,00	129	109	0,79
117	0,88	135	140	0,88
130	0,79	136	164	0,94
175	0,55	134	192	0,98
190	0,47	137	230	1,02
203	0,41	140	270	1,05
228	0,33	141	292	1,06
250	0,28	140	330	1,07
270	0,23	141	350	1,08

TABLEAU A 3

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,23 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00 \text{ (} 0,10 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,23	0	0	0
9	2,10	112	5	0,04
20	1,96	109	14	0,13
29	1,84	108	25	0,28
39	1,72	109	38	0,40
50	1,62	107	50	0,51
59	1,53	106	62	0,62
71	1,43	103	75	0,72
87	1,27	104	91	0,84
102	1,16	107	109	0,96
126	0,96	102	130	1,08
149	0,81	113	159	1,22
171	0,67	117	181	1,30
200	0,54	118	210	1,40
231	0,42	117	239	1,48
250	0,34	126	270	1,54
270	0,29	125	310	1,61
320	0,18	131	340	1,64
-	-	-	410	1,70
-	-	-	450	1,73

TABLEAU A 4

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE
(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,40 (0,25 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH})$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,25	0	0	0
11	2,07	119	5	0,02
22	1,92	119	15	0,21
34	1,77	118	30	0,36
45	1,64	117	40	0,45
64	1,44	116	55	0,60
80	1,29	116	71	0,73
105	1,07	118	93	0,88
122	0,94	119	112	0,99
149	0,76	120	132	1,11
183	0,61	119	156	1,24
215	0,50	117	221	1,44
254	0,37	118	259	1,53
292	0,30	114	345	1,64
330	0,24	113	410	1,69
360	0,19	113	450	1,70

TABLEAU A 5

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,24 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,70 \text{ (} 0,50 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,24	0	0	0
12	2,00	150	15	0,18
27	1,75	153	24	0,30
45	1,52	144	37	0,45
63	1,29	146	48	0,56
75	1,14	151	66	0,73
84	1,08	144	71	0,78
95	0,98	145	90	0,93
115	0,82	146	107	1,04
124	0,74	148	120	1,11
140	0,65	147	132	1,18
157	0,57	146	160	1,30
180	0,47	145	180	1,37
198	0,41	143	191	1,41
220	0,34	143	231	1,49
250	0,27	141	252	1,52
280	0,20	143	350	1,60
310	0,15	146	400	1,62

TABLEAU A 6

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE
(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,24 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 0,97 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,87 (0,74 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH})$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,24	0	0	0
5	2,13	163	8	0,09
10	2,03	162	20	0,26
28	1,70	162	30	0,40
42	1,49	163	36	0,47
50	1,38	162	48	0,60
60	1,24	163	65	0,77
70	1,13	163	85	0,93
84	0,98	163	100	1,02
95	0,87	166	118	1,13
109	0,76	164	160	1,29
120	0,69	163	185	1,37
135	0,59	165	214	1,42
169	0,44	161	256	1,50
155	0,50	161	300	1,54
209	0,30	160	360	1,56
250	0,21	158	400	1,57

TABLEAU A 7

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,23 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00 (1,00 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH})$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^6 k_{12}$ (s ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,23	0	0	0
2	2,17	206	6	0,11
11	1,95	198	14	0,19
23	1,70	194	25	0,35
35	1,48	193	42	0,61
46	1,30	195	55	0,73
59	1,11	196	70	0,85
75	0,93	196	86	0,99
94	0,75	193	107	1,11
110	0,62	194	125	1,18
133	0,50	187	136	1,22
143	0,44	190	151	1,27
160	0,37	187	165	1,31
191	0,26	186	195	1,37
225	0,18	184	217	1,41
260	0,13	180	310	1,49
-	-	-	370	1,50

TABLEAU A 8

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Détermination de l'ordre partiel
par rapport à la monochloramine

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 90,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)
0	3,00	0
1	2,89	0,0370
1,5	2,83	0,0384
2	2,78	0,0381
3	2,68	0,0379
4	2,58	0,0382
5	2,48	0,0380
6	2,39	0,0379
7	2,30	0,0381
9	2,13	0,0381
10	2,06	0,0378
11	1,98	0,0379
12	1,90	0,0381
13	1,83	0,0380
15	1,69	0,0382
18	1,50	0,0387
22	1,34	0,0368
25	1,18	0,0374
30	0,96	0,0380
35	0,80	0,0379
40	0,64	0,0384

TABLEAU A 9

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Détermination de l'ordre partiel
par rapport à l'hydrazine

à pH = 11,50 et pH = 13,00

T = 25,4°C

$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)	
		pH = 11,50	pH = 13,00
3,00	30,0	0,13	0,125
3,00	60,0	0,25	0,025
3,00	90,0	0,39	0,038

TABLEAU A 10

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10,70$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)
0	3,00	0
0,25	2,53	0,665
0,50	2,16	0,656
0,75	1,81	0,668
1,00	1,54	0,666
1,25	1,30	0,667
1,50	1,09	0,672
1,75	0,92	0,676
2,00	0,78	0,675
2,25	0,66	0,675
2,50	0,56	0,673
2,75	0,48	0,668
3,00	0,40	0,672
3,25	0,35	0,661
3,50	0,30	0,662
3,75	0,25	0,663
4,00	0,21	0,667
4,50	0,15	0,661
5,00	0,11	0,658

TABLEAU A 11

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,98 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,00$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)
0	2,98	0
0,50	2,43	0,405
0,75	2,21	0,402
1,00	1,99	0,405
1,25	1,78	0,412
1,50	1,59	0,417
1,75	1,44	0,415
2,00	1,28	0,423
2,25	0,95	0,420
2,50	1,04	0,422
2,75	0,93	0,424
3,00	0,83	0,426
3,25	0,75	0,426
3,50	0,67	0,427
3,75	0,60	0,426
4,00	0,55	0,424
4,50	0,44	0,424
4,75	0,39	0,426

TABLEAU A 12

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,50$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)
0	3,00	0
0,5	2,82	0,128
1	2,65	0,125
1,5	2,48	0,128
2	2,30	0,132
2,5	2,19	0,125
3	2,06	0,126
4	1,79	0,129
5	1,56	0,131
6	1,38	0,130
7	1,19	0,132
8	1,04	0,132
9	0,91	0,133
10	0,79	0,134
12	0,60	0,134
14	0,45	0,136
16	0,34	0,135
18	0,26	0,135
22	0,16	0,135

TABLEAU A 13

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,98 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 12,10$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)
0	2,98	0
1	2,88	0,0350
2	2,79	0,0337
3	2,71	0,0320
4	2,62	0,0318
5	2,54	0,0313
6	2,47	0,0315
7	2,39	0,0315
9	2,23	0,0324
11	2,11	0,0313
14	1,88	0,0329
16	1,75	0,0334
18	1,63	0,0336
23	1,36	0,0341
26	1,22	0,0342
30	1,06	0,0345
35	0,87	0,0350
40	0,73	0,0351
45	0,61	0,0352
50	0,50	0,0356

TABLEAU A 14

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^2 k_{22}$ (mn ⁻¹)
0	3,00	
10	2,70	1,10
15	2,54	1,14
20	2,39	1,16
25	2,24	1,18
30	2,10	1,21
35	1,97	1,22
40	1,85	1,22
45	1,73	1,23
50	1,61	1,25
55	1,50	1,26
60	1,40	1,28
65	1,30	1,29
70	1,22	1,29
75	1,15	1,28
80	1,04	1,32
85	0,99	1,31
90	0,89	1,34
100	0,76	1,37
110	0,64	1,39

TABLEAU A 15

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

(Détermination de la stoechiométrie de la réaction)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,20 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 0,90 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,02$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3[\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3[\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)	Temps (mn)	pH
0	2,20	0	0,90	0	11,02
2,5	2,15	5	0,84	5	10,98
8	2,04	11	0,78	12	10,90
15	1,90	22	0,63	18	10,82
20	1,77	28	0,56	22	10,73
25	1,65	33	0,49	26	10,65
33	1,44	36	0,43	30	10,52
38	1,22	39	0,37	37	10,30
42	1,03	42	0,31	40	10,12
46	0,87	45	0,25	42	10,00
49	0,75	47	0,21	44	9,85
53	0,67	52	0,14	48	9,64
58	0,60	57	0,09	52	9,50
64	0,52	61	0,07	57	9,43
70	0,47	72	0,02	65	9,40
78	0,44	80	0,01	71	9,35
90	0,40			80	9,35

TABLEAU A 16

OXYDATION DE L'HYDRAZINE PAR LA MONOCHLORAMINE

Résultats obtenus par intégration numérique de l'équation de vitesse - Méthode de Runge-Kutta

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,20 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 0,90 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,02$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)	pH
0	2,20	0,90	11,02
5	2,09	0,84	10,97
10	1,97	0,79	10,92
15	1,86	0,73	10,86
20	1,75	0,67	10,79
25	1,63	0,62	10,70
30	1,51	0,56	10,59
35	1,38	0,49	10,44
40	1,22	0,41	10,21
45	1,01	0,31	9,90
50	0,79	0,19	9,64
55	0,62	0,11	9,51
60	0,53	0,064	9,45
65	0,47	0,037	9,41
70	0,44	0,022	9,40
75	0,43	0,013	9,39
80	0,42	0,008	9,38
85	0,41	0,005	9,38

TABLEAU A 17

FORMATION DE L'HYDRAZINE

VERIFICATION DU MODELE CINETIQUE

Résultats obtenus par intégration numérique
du système différentiel

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 11,55$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,25	0
20	1,98	0,24
40	1,71	0,43
60	1,45	0,58
80	1,22	0,70
100	1,02	0,79
120	0,84	0,87
140	0,69	0,93
160	0,57	0,98
180	0,46	1,02
200	0,38	1,05
220	0,31	1,07
240	0,25	1,09
260	0,20	1,11
280	0,16	1,12
300	0,13	1,13
320	0,11	1,14
340	0,08	1,14
360	0,07	1,15
380	0,05	1,15

TABLEAU A 18

FORMATION DE L'HYDRAZINE

VERIFICATION DU MODELE CINETIQUE

Résultats obtenus par intégration numérique
du système différentiel

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,23 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00$$

$$T = 27,5^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,23	0
20	1,96	0,25
40	1,72	0,46
60	1,51	0,65
80	1,32	0,81
100	1,15	0,95
120	1,00	1,08
140	0,88	1,18
160	0,76	1,27
180	0,66	1,35
200	0,58	1,42
220	0,50	1,48
240	0,43	1,54
260	0,38	1,58
280	0,33	1,62
300	0,28	1,65
320	0,25	1,68
340	0,21	1,71
360	0,18	1,73
380	0,16	1,75
400	0,14	1,76
420	0,12	1,78
440	0,10	1,79
460	0,09	1,80

TABLEAU A 19

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Calcul du rendement par intégration numérique
du système différentiel - Méthode de Runge-Kutta

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

PH	$10^6 k_{11}$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$10^4 k_{21}$ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$10^6 k_{31}$ (s ⁻¹)	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]_\infty$ (mol.l ⁻¹)	Rendement N ₂ H ₄ %
10,00	80	19500	0,00	0,082	3,6
10,30	80	9820	0,00	0,16	7,20
10,50	80	6200	0,00	0,25	11,1
10,70	80	3940	0,00	0,37	16,4
11,00	80	2000	0,00	0,61	27,1
11,50	80	666	0,00	1,11	49,3
12,00	80	244	0,51	1,57	69,8
12,40	80	127	1,28	1,78	79,0
13,00	80	69,5	5,10	1,87	83,0
13,50	87,5	69,5	16,1	1,73	76,9
14,00	113	69,5	51,0	1,47	65,3

TABLEAU A 20

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Etude du rendement en fonction du rapport des concentrations initiales

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} ; \quad \text{pH} = 13,00 ; \quad T = 25,4$$

$[\text{NH}_3]$ (mol.l ⁻¹)	Log $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$	$10^3 [\text{N}_2\text{H}_4]_\infty$ (mol.l ⁻¹)	Rendement N_2H_4 %
0,01	1,49	0,15	6,8
0,05	3,10	0,59	26,0
0,10	3,79	0,87	38,7
0,20	4,49	1,21	53,8
0,40	5,18	1,54	68,4
0,60	5,59	1,71	76,0
1,00	6,09	1,88	83,6
2,00	6,79	2,04	90,7
4,00	7,48	2,14	95,1

TABLEAU A 21

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Etude du rendement en fonction de la température

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad [\text{NH}_3]_0 = 1,00 \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00 \text{ (0,1 mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

T°C	k_{11} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{21} (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{31} (s ⁻¹)	Rendement N_2H_4 %
3	$6,98 \cdot 10^{-6}$	$8,82 \cdot 10^{-4}$	$0,29 \cdot 10^{-6}$	80,8
20	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$0,75 \cdot 10^{-6}$	83
40	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	84
50	$7,78 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^{-5}$	84
70	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$	83
90	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$6,60 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	81,7
150	$5,40 \cdot 10^{-1}$	12,95	$1,63 \cdot 10^{-1}$	74,5

TABLEAU A 22

CINETIQUE DE FORMATION DE L'HYDRAZINE

Détermination de l'ordre partiel
par rapport à la monochloramine

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,88 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 30,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 12,00$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,88	0	0	0
1	2,55	0,121	1	0,33
1,25	2,48	0,121	3	0,82
1,50	2,40	0,122	5	1,12
1,75	2,34	0,120	7	1,38
2,00	2,27	0,119	9	1,55
2,25	2,21	0,119	12	1,74
2,50	2,15	0,118	16	1,90
2,75	2,08	0,119	22	2,01
3,00	2,02	0,118	26	2,06
3,50	1,91	0,118	30	2,07
4,00	1,81	0,116	41	2,09
4,50	1,72	0,115	66	2,09
5,00	1,64	0,113	70	2,09

TABLEAU A 23

Détermination de l'ordre partiel
par rapport à la DMA

T = 25°C

pH = 12

$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	$10^3 [\text{DMA}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{22} (mn ⁻¹)	$k_{22}/[\text{DMA}]$ (l.mol ⁻¹ .mn ⁻¹)
2,98	15,0	0,061	4,07
2,88	30,0	0,121	4,02
3,00	60,0	0,242	4,04

TABLEAU A 24

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,99 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

pH = 12,00 (0,01 mol.l⁻¹ NaOH)

T = 25°C

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,98		0	0,00
0,5	2,89	0,0616	1,25	0,22
0,75	2,85	0,0613	2,25	0,33
1,00	2,81	0,0614	3,25	0,46
1,50	2,72	0,0614	5,25	0,67
2,00	2,64	0,0612	7,25	0,84
2,50	2,56	0,0617	10,25	1,05
3,00	2,49	0,0610	18,25	1,46
3,50	2,42	0,0606	27,25	1,70
4,00	2,35	0,0600	36,25	1,83
5,00	2,22	0,0594	48,25	1,91
6,00	2,10	0,0589	61,25	1,96
7,00	2,04	0,0543	72,25	1,98

TABLEAU A 25

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,95 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13,00 \text{ (} 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,95	0	0	0,00
0,5	2,86	0,0638	2	0,34
1,0	2,76	0,0661	3,50	0,55
1,50	2,68	0,0655	5	0,72
2,00	2,59	0,0657	9	1,04
2,50	2,51	0,0656	12	1,28
3,00	2,42	0,0659	19	1,64
3,50	2,32	0,0683	27	1,92
4,00	2,27	0,0652	40	2,12
4,50	2,21	0,0649	51	2,18
5,50	2,07	0,0642	60	2,19
6,50	1,95	0,0635	70	2,20
7,50	1,82	0,0648	80	2,20
8,50	1,74	0,0625	90	2,21

TABLEAU A 26

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,90 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,00 \text{ (1 mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 25,4^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,90	0	0	0,00
0,5	2,77	0,0857	1	0,23
0,75	2,72	0,0847	2	0,43
1,00	2,66	0,0846	3,5	0,69
1,50	2,55	0,0855	5	0,92
2,00	2,44	0,0852	8	1,19
2,50	2,34	0,0857	11	1,38
3,00	2,24	0,0857	15	1,61
3,50	2,15	0,0851	21	1,88
4,00	2,06	0,0854	32	2,15
4,50	1,97	0,0851	41	2,25
5,00	1,90	0,0842	50	2,29
5,30	1,82	0,0840	70	2,30
6,00	1,75	0,0838	80	2,30
7,00	1,62	0,0833	-	-

TABLEAU A 27

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,92 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,40 \text{ (} 2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,92	0	0	0,00
0,5	2,75	0,123	1	0,31
0,75	2,67	0,124	2	0,60
1,00	2,59	0,121	4	0,90
1,25	2,51	0,122	5	1,05
1,50	2,44	0,119	7	1,28
1,75	2,38	0,119	9	1,50
2,00	2,31	0,120	12	1,76
2,50	2,18	0,117	15	1,92
3,00	2,05	0,118	18	2,04
3,50	1,95	0,116	25	2,20
4,00	1,85	0,115	30	2,24
4,30	1,75	0,114	35	2,24
5,00	1,66	0,113	40	2,24

TABLEAU A 28

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 14,94 (4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaOH})$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	3,00	0	0	0,00
0,25	2,69	0,229	1	0,58
0,50	2,69	0,226	2	1,00
0,75	2,53	0,229	3	1,28
1,00	2,39	0,229	4	1,53
1,25	2,26	0,228	5	
1,50	2,14	0,225	6	1,74
2,00	1,92	0,223	8	1,95
2,25	1,83	0,221	11	2,11
2,50	1,73	0,222	17	2,25
3,00	1,57	0,217	25	2,31
3,25	1,49	0,216	36	2,31
3,50	1,42	0,214	50	2,31

TABLEAU A 29

CINETIQUE DE FORMATION DE L'UDMH

(Etude en fonction du pH)

$$[\text{NH}_2\text{Cl}] = 2,82 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$[\text{DMA}] = 15,0 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 15,36 \text{ (6 mol.l}^{-1} \text{ NaOH)}$$

$$T = 25^\circ\text{C}$$

Temps (mn)	$10^3 [\text{NH}_2\text{Cl}]$ (mol.l ⁻¹)	k_{12} (mn ⁻¹)	Temps (mn)	$10^3 [\text{UDMH}]$ (mol.l ⁻¹)
0	2,82	0	0	0,00
0,25	2,59	0,3458	2	1,15
0,50	2,37	0,3455	3	1,45
0,75	2,18	0,3456	4	1,64
1,00	2,00	0,3450	5	1,76
1,25	1,83	0,3444	7	1,86
1,50	1,68	0,3450	9	1,90
1,75	1,55	0,3421	10	1,91
2,00	1,44	0,3358	11	1,90
2,50	1,22	0,3344	20	1,90

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - LOBRY DE BRUYN, Rec. Trav. Chim., 13, 433, 1894
- 2 - M.B. VERGER et N. CHILLIER DUCHATEL, Colloque International Propriétés de l'hydrazine et ses applications comme source d'énergie, Poitiers, 22-25 oct., 1974
- 3 - Aviation Week and Space Technologie, nov., 11,14, 1974 ;
janv., 19,18, 1976
- 4 - C. et E. NEWS, Aug., 7, 23, 1967
- 5 - TSUCHIYAH et al., U.S. Patent, 3.856.850, déc., 24, 1974
- 6 - U.S. Patent, 3.000.977, sept., 19, 1961 (Trichloroethylene Stabilisation)
- 7 - Brevet français, 1.278.927, nov., 6, 1961
- 8 - U.S. Patent, 2.915.406, déc., 1, 1959 (Electroplatins aid)
- 9 - L.F. AUDRIETH et B.A. OGG, Chemistry of hydrazine, Wiley & Sons, N.Y., 1953
- 10 - P. POWEL, Hydrazine Manufacturing Processes, 1968
- 11 - R. COHEN-ADAD, Colloque International "Propriétés de l'hydrazine et ses applications comme source d'énergie, Poitiers, 22-25 oct. 1974
- 12 - F. RASCHIG, Z. Angew. Chem., 19, 1748-2083, 1906 ;
Chem. Ztg., 31, 926, 1907
- 13 - A.M. HUGUES, R.J. CORRUCINI et E.C. GILBERT, J. Am. Chem. Soc., 61, 2639, 1939
- 14 - JANAF, NSRDS NBS, 37, juin 1971 (2ème édition)
- 15 - D.W. SCOTT, G.D. OLIVER, M.E. GROSS et H.M. HOFFFMAN, J. Am. Chem. Soc., 71, 2293, 1949
- 16 - G.R. GEDYE et T.E. ALLIBONE, J. Am. Chem. Soc., 1158, 1932
- 17 - NOYES, J. Am. Chem. Soc., 47, 1003, 1925
- 18 - STEINER, Z. Elektrochem., 36, 807, 1930
- 19 - G.R. GEDYE et E.K. RIDEAL, J. Chem. Soc., 1169, 1932

- 20 - R.M. MANTELL, O.J. PLESCHIA et R.M. PRATT (The M.W. Kellog Co)
U.S. Patent, 2.753.300, 3 juillet 1956
- 21 - CURTIUS et JAY, J. Prakt. Chem. (2), 39, 27, 107, 1889
Ber., 23, 740, 1890
Ber., 27, 775, 1894
- 22 - Von BRACKEL, Ber., 33, 2115, 1900
- 23 - THIELE et LACHMAN, Ann., 288, 267, 1895
- 24 - THIELE, Ann., 270, 1, 1892
- 25 - Brevet anglais n° 6786, J. Soc. Chem. Ind., 11, 370, 1892
- 26 - Brevet allemand n° 59.241, Chem. Zentr., 63i, 359, 1892
- 27 - W.E. HANDFORD, (The M.W. Kellog Co), U.S. Patent, 2.717.200,
6 sept. 1955
- 28 - DUDEN, Ber., 27, 3498, 1894
- 29 - DIVERS et HAGA, J. Chem. Soc., 69, 1610, 1896
- 30 - F. RASCHIG, Ann., 241, 161, 1887
- 31 - TRAUBE, Ber., 27, 1507, 1894
- 32 - TRAUBE, Ann., 300, 81, 1898
- 33 - TRAUBE, Ber., 27, 3291, 1894
- 34 - J.G. ASTON, D.F. MENARD et M.G. MAYBERRY, J. Am. Chem. Soc.,
54, 1530, 1932
- 35 - Brevet allemand, 80.466, Chem. Zentr., 66ii, 69, 1895
- 36 - DUDEN et SCHARFF, Ann., 288, 218, 1895
- 37 - J.J. PASSINO (The M.W. Kellog Co), U.S. Patent, 2.768.878,
30 oct. 1956
- 38 - J.W. GETZ, U.S. Patent, 2.960.536, 1960 (F.M.C.)
- 39 - J.F. HALLER, U.S. Patent, 3.065.270, 1962
- 40 - I.M. ROBERTS, U.S. Patent, 3.340.303, 1967
- 41 - W.B. TUEMMLER et H.J.S. WINKLER, U.S. Patent, 2.979.505, 1961
(F.M.C.)
- 42 - D.A. LIMA, U.S. Patent, 3.154.538, 1964 (F.M.C.)
- 43 - L.M. DIAMOND, U.S. Patent, 3.164.535, 1965 (F.M.C.)
- 44 - A.G. DRAEGER et J.W. GETZ, U.S. Patent, 3.177.161, 1964 (F.M.C.)

- 45 - Dr. C.L. WALTERS (British Food Manufacturing Industries Research Association), L'Actualité Chimique, 9, fév. 1977
- 46 - U.S. Patent, 3.050.560, 1962
- 47 - F. RASCHIG, Schwefel und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, G.m.b.H., Leipzig, Berlin, 1924
- 48 - HOFMAN et KORPIUN, Ber., 62B, 3000, 1929
- 49 - F. RASCHIG, Z. Physik. Chem. Unterricht, 31, 138, 1918
- 50 - F. RASCHIG, Z. angew. Chem., 40, 1183, 1927
- 51 - MULLER, Z. Physik Chem. Unterricht, 26, 169, 1913
- 52 - HODGKINSEN et TRENCH, Chem. News, 66, 213, 1892
- 53 - KRAUSS, Z. Physik. Chem., 39B, 83, 1938
- 54 - Brevet allemand n° 454.699, Chem. Zentr., 99i, 2528, 1928
- 55 - Brevet français n° 735.020, Chem. Zentr., C.A., 27, 1118, 1933
- 56 - FICHTER et GOLDACH, Helv. Chim. Acta., 15, 1511, 1932
- 57 - PATRY, GALET et PUPKO, C.R. Acad. Sci., 225, 941, 1947
- 58 - J.P. SCHIRMANN et F. WEISS, Tetrahed, 7, 635, 1972
- 59 - H. MATHAIS, J.P. SCHIRMANN, P. TELLIER et F. WEISS, Tetrahed, 6, 529, 1972
- 60 - P. TELLIER, H. MATHAIS, J.P. SCHIRMANN et F. WEISS, Bull. Soc., 7, 2954, 1972
- 61 - TURRENTINE et OLIN, J.A.C.S., 37, 1114, 1915
- 62 - D.H. HOWARD et A.W. BROWNE, J.A.C.S., 55, 1968, 1933
- 63 - D.H. HOWARD et A.W. BROWNE, J.A.C.S., 55, 3211, 1933
- 64 - J. ROBELL, Brevet U.S., 2.779.660, 29 janv. 1957
- 65 - J. ROBELL, Brevet U.S., 2.779.661, 29 janv. 1957
- 66 - M.R. GUSTAVSON et R.I. MILLER, Brevet U.S., 3.250.680
10 mai 1966
- 67 - W.C. KLINGELHOEFER et H.T. GERRY, Brevet U.S., 3.320.028,
16 mai 1967
- 68 - Y. MIYAKE, Uki Gosei Kagaku Hyokai Shi, 20, 993, 1962
- 69 - Brevet japonais, 7337.249, 1973

- 70 - Brevet belge, 450.540, 1943
- 71 - U.S. Patent, 3.937.727, 1976 (Ashland Cie)
- 72 - Brevet Est-Allemand, 75.520, 1970
- 73 - L.F. AUDRIETH et L.H. DIAMOND, J.A.C.S., 76, 4869, 1954
- 74 - G.M. OMIETANSKI, A.D. KELMERS, R.W. SHELLMAN et H.M. SISLER, J.A.C.S., 78, 3874, 1956
- 75 - Brevet anglais, 873.447, 1958 (Bayer)
- 76 - C.W. RALEIGH et R.N. MESSIAH, Brevet U.S., 3.254.952, 1966 (F.M.C.)
- 77 - R. MATTAIR et H.H. SISLER, J.A.C.S., 73, 1619, 1951
- 78 - Brevet français n° 1.560.785, 1968 (Grace et Cie)
- 79 - Brevet français n° 1.343.451, 1956 (Grace et Cie)
- 80 - Brevet français n° 1.321.901, 1963 (Aérojet General Corp.)
- 81 - M. LEMAITRE, S. FOUCHE et G. LADON, Société Européenne de Propulsion (Etablissement de Vernon), travaux non publiés
- 82 - Société Nationale des Poudres et Explosifs (Centre de Recherches du Bouchet), travaux non publiés
- 83 - HORWITZ, U.S. Patent, 3.102.144, 1963 (F.M.C.)
- 84 - R.M. CHAPIN, J. Am. Chem. Soc., 51.2112., 1929
- 85 - W. HENTSCHEL, Ber., 30, 2642, 1950
- 86 - A.I. VOGEL, "Quantitative Inorganic Analysis", 3ème Ed., 1961
- 87 - W. MARKWALD et M. WILLIE, Ber., 56, 1319, 1923
- 88 - SMITH et WILCOX, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 49, 1942
- 89 - L. HALL et H. KRUSE, NOTS. TM n° 1635, 1954
- 90 - I. DOSTROVSKY, J. Chem. Soc., 1154, 1954
- 91 - J. KLEINBERG, M. TECOTZKY et L.F. AUDRIETH, Anal. Chem., 1338, 1964
- 92 - W.S. METCALF, J. Chem. Soc., 148, 1942
- 93 - G.W. WATT et J.P. CHRISP, Anal. Chem., 24, 2006, 1952
- 94 - M.K. PINKERTON, J.M. LAUER, M. DIAMOND et A.A. TAMAS, Washington, U.S., Dept. Commerce, 1961 ("A.D. 273.986")

- 95 - R.M. CHAPIN, J. Am. Chem. Soc., 51, 2112, 1929 et 53, 912, 1931
- 96 - E.J. BOWEN, J. Chem. Soc., 123, 1190, 1923
- 97 - M. ANBAR et G. YAGIL, J. Am. Chem. Soc., 84, 1790, 1962
- 98 - R.E. Mc COY, J. Am. Chem., 76, 1447, 1954
- 99 - G. YAGIL et M. ANBAR, J. Am. Chem. Soc., 84, 1797, 1962
- 100 - JANAF, NSRDS NBS, 37, juin 1971 (2ème éd.)
- 101 - G. SCHWARZENBACH, Helv. Chem. Acta., 19, 178, 1936
- 102 - G. SCHWARZENBACH et R. ZULZBERGER, Helv. Chem. Acta, 27, 348, 1944
- 103 - W.R. Mc BRIDE et H.W. KRUSE, J. Am. Chem. Soc., 79 n° 1, 1957
- 104 - A. SANFOURCHE et L. GARDENT, Bull. Soc. Chim., 35, 1088, 1924
- 105 - Office of the Publication Board, Deptment of Commerce, Washington, D.C., C.I.O.S., Trip. 215, Report 80
- 106 - H.J. ABENDROTH et G. HENRICH, Brevet U.S., 2.993.78, 25 juillet 1961
- 107 - R. MUNDIL, Brevet U.S., 3.077.388, 12 fév. 1963
- 108 - H. KOHNEN, R. MUNDIL et J. STEINBRECHT, Brevet U.S., 3.189.411, 15 juin 1965
- 109 - E. RAHLES et G. HENRICH, Brevet U.S., 3.028.2M, 3 avril 1962
- 110 - G. HENRICH, Brevet U.S., 2.956.291, 11 oct. 1960
- 111 - E. RAHLFS, W. THRAUM et G. HENRICH, Brevet U.S., 3.028.316 3 avril 1962
- 112 - J. BARLOT et S. MARSAULE, Brevet français n° 1.263.207, 2 mai 1961
- 113 - M. SIEPRAWSKI, Thèse Docteur-Ingénieur, Lyon, 1972
- 114 - L.F. AUDRIETH et MOHR, J. Phys. Chem., 53, 901, 1949
- 115 - M. SIEPRAWSKI, Bull. Soc. Chim., 9-10, 2630, 1973
- 116 - R. COHEN-ADAD, H. DELALU et H. SAUTEREAU, (Brevet, à paraître)
- 117 - G. COLEMAN et H.L. JOHNSON, Inorg. Synthesis, vol. 1, 59, 1933.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - GENERALITES</u>	3
I. METHODES DE REDUCTION	7
I.1. Réduction du type $N^{\circ} + 2e \rightarrow N^{-2}$	7
I.2. Réduction du type $N^{(p-2)+} + pe \rightarrow N^{-2}$	9
I.3. Réduction du type $N^{-1} + e \rightarrow N^{-2}$	13
II. METHODES D'OXYDATION	14
III. METHODES DE SUBSTITUTION	20
<u>CHAPITRE II - PRODUITS UTILISES ET</u> METHODES ANALYTIQUES	25
I. PRODUITS UTILISES	25
II. METHODES ANALYTIQUES	28
II.1. Méthodes chimiques	
II.1.1. Dosage des bases	28
II.1.2. Dosage des solutions d'hypochlorite	28
II.1.3. Dosage des chloramines	28
II.1.4. Dosage de l'hydrazine	29
II.1.5. Dosage des ions chlorure	30
II.1.6. Dosage de la diméthylhydrazine asy- métrique	31
II.2. Spectrophotométrie d'absorption U.V. et visible	32
II.2.1. Ions hypochlorite	32
II.2.2. Dosage de la monochloramine, dichlo- ramine et trichloramine en solution aqueuse	35
II.2.3. Dosage simultané $NH_2Cl-NHCl_2$	36
II.2.4. Dosage de la monochloramine dans l'éther	36
II.2.5. Dosage de la diméthylchloramine en solution aqueuse	37
II.2.6. Dosage de l'hydrazine par le para- diméthylaminobenzaldéhyde	37
II.2.7. Dosage de la diméthylhydrazine asy- métrique par le formaldéhyde	40

II.2.8. Dosage de la monométhylhydrazine ..	45
II.2.9. Dosage de la diméthylhydrazine asymétrique par le pentacyano-amino-ferrate II (TPF) en présence de monochloramine	46
II.2.10 Dosage simultané UDMH-N ₂ H ₄	46
II.3. Dosage par chromatographie en phase gazeuse	47
 <u>CHAPITRE III - PREPARATION ET STABILITE</u>	
DE LA MONOCHLORAMINE	49
I. Préparation d'une solution éthérée de monochloramine	51
II. Stabilité de la monochloramine	51
II.1. Dispositif expérimental	53
II.2. Résultats expérimentaux	55
II.3. Domaine de stabilité des chloramines en fonction du pH	61
 <u>CHAPITRE IV - CINETIQUE DE FORMATION ET</u>	
DE DEGRADATION DE L'HYDRAZINE	65
I. Méthodes expérimentales	67
II. Réactions de formation de l'hydrazine	69
II.1. Ordres partiels	69
II.2. Influence du pH	71
III. Etude de la réaction chloramine-hydrazine	76
III.1. Ordre partiel par rapport à NH ₂ Cl	76
III.2. Ordre partiel par rapport à l'hydrazine ..	79
III.3. Influence du pH	79
III.4. Stoechiométrie de la réaction	84
III.5. Vérification de l'équation cinétique	89
III.6. Analyse des résultats cinétiques	92
III.7. Influence de la température	96
IV. Recherche des conditions optimales de préparation de l'hydrazine	98
IV.1. Relation entre les concentrations de la monochloramine et de l'hydrazine	100
IV.1.1. Détermination de la relation	100

IV.1.2. Influence des concentrations initiales en chloramine et ammoniac sur la concentration finale en hydrazine	101
IV.2. Intégration numérique du système différentiel par la méthode de RUNGE-KUTTA	103
IV.2.1. Intégration $11,55 < \text{pH} < 14$	105
IV.2.2. Intégration $10 < \text{pH} < 11,55$	105
IV.3. Etude des conditions optimales de formation de l'hydrazine	109
IV.3.1. Intégration du système avec : $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, T fixes ; pH variable ..	109
IV.3.2. Intégration du système avec : $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, T, pH fixes	110
IV.3.3. Intégration du système avec : $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_2\text{Cl}]$, pH fixes	110
 <u>CHAPITRE V</u> - FORMATION ET DEGRADATION DE LA 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE (U.D.M.H.)	 115
I. Formation de la 1,1-diméthylhydrazine	
I.1. Etude à température et pH constants	116
I.2. Influence du pH	117
I.3. Influence de la température	122
II. Dégénération de l'UDMH en présence de monochloramine.	127
II.1. Ordre partiel par rapport à la monochloramine.	129
II.2. Ordre partiel par rapport à l'UDMH	129
II.3. Stoechiométrie de la réaction	130
III. Etude du rendement	131
III.1. Influence du rapport $[\text{DMA}]/[\text{NH}_2\text{Cl}]$	131
III.2. Influence du pH	133
IV. Comparaison avec l'hydrazine	134
 <u>CHAPITRE VI</u> - ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE L'HYDRAZINE ET D'HYDRAZINES SUBSTITUÉES ASYMETRIQUES	 137
I. Préparation de la monochloramine	139
I.1. Influence de la température	139
I.2. Influence des proportions relatives des réactifs	139
I.3. Influence du pH	143
I.4. Préparation en continu de la monochloramine ..	145

II. Etude de l'enchaînement des deux étapes	147
II.1. Préparation en discontinu de l'UDMH	147
II.2. Préparation en continu	147
III. Possibilité d'enrichissement de la solution finale en hydrazine	149
III.1. Etude de la synthèse de l'UDMH en milieu bi- phasé	151
III.1.1. Choix du solvant	153
III.1.2. Coefficient de partage de la mono- chloramine entre l'éther et l'eau ..	153
III.1.3. Coefficients de partage de la dimé- thylamine et de la diméthylhydrazine	154
III.1.4. Concentration de la monochloramine dans l'éther	154
III.1.5. Préparation en milieu biphasé	157
 <u>CONCLUSION</u>	 163
 <u>ANNEXE</u>	 167
Cinétique de décomposition de la monochloramine (A1) en milieu basique	169
Cinétique de formation de l'hydrazine (A2 à A7) ...	170
Cinétique de la réaction d'oxydation de l'hydrazine par la monochloramine (A8 à A16)	176
Modèle cinétique (A17 à A21)	185
Cinétique de formation de la 1,1-diméthylhydrazine (A22 à A29)	186
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 197
 <u>TABLE DES MATIERES</u>	 203

Vu,

les membres du Jury :

M.L. BERNARD

J. BOILEAU

R. COHEN-ADAD

R. DUFFET

J.E. GERMAIN

X. GRANDIN DE L'EPREVIEWER

P. HAGENMULLER

M. LEMAITRE

M. MIGNOT

A. PACAULT

Vu et approuvé,

le Directeur de l'U.E.R. de Chimie-Biochimie

M. J. HUET

Vu et accordé le permis d'imprimer,

le Président de l'Université Claude Bernard

M. D. GERMAIN

